



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



*BOSTON*  
*MEDICAL LIBRARY*  
*8 THE FENWAY*











**BULLETIN**  
**DE LA**  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

---

**Clichy. — Imp. Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières, 12.**

---

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

---

## COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, G. DAREMBERG,  
P.-P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL, CH. GIRARD,  
A. HENNINGER, F. DE LALANDE, F. LE BLANC, A. RICHE, G. SALET,  
P. SCHUTZENBERGER, G. VOGT, E. WILLM, A. WURTZ.

Secrétaire de la Rédaction : M. E. WILLM.

---

ANNÉE 1875

2<sup>e</sup> SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXIV.

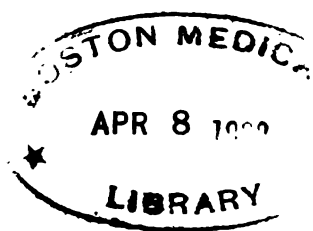
---

PARIS

G MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Place de l'École-de-Médecine, 17



BULLETIN MEDICAL

DE LA APR 8 1875

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## DE PARIS

---

### EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

---

SÉANCE DU 4 JUIN 1875.

*Présidence de M. Riban.*

La *Société industrielle de Rouen* envoie le n° 1 de son Bulletin de l'année 1875.

M. J. N. VAN'T HOFF adresse à la Société une brochure intitulée *la Chimie dans l'espace*.

M. PAQUET envoie une note sur un nouvel aréomètre servant à déterminer la densité des corps solides.

M. SCHUTZENBERGER rend compte de la suite de ses recherches sur la décomposition de l'albumine par la baryte.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN expose ses vues sur la théorie de la cristallisation et de la dissolution, en réponse au mémoire de M. Pfaundler dont il a été question dans la précédente séance.

M. CAVENTOU fait la communication suivante :

Un chimiste allemand, M. Helbing, a publié au mois de juillet de l'année dernière des recherches sur les parties les plus volatiles des huiles de houille; parmi les produits dont ce chimiste cite la présence, il indique le crotonylène, qu'il a obtenu à l'état de tétrabromure cristallisé, et auquel il attribue la propriété de fondre à 99° et de perdre constamment de l'acide bromhydrique à l'air.



M. Caventou fait observer que ces propriétés assignées au tétrabromure de crotonylène sont inexactes. Ce corps fond entre 115 et 116°; ce point de fusion primitivement indiqué par M. Caventou a été vérifié depuis par M. Henninger et par M. Prunier; de plus le tétrabromure abandonné à l'air libre pendant des mois entiers n'a jamais varié dans sa composition. Il est très-probable que M. Helbing a opéré sur du tétrabromure impur, encore imprégné de bromure liquide; ce qui expliquerait l'abaissement du point de fusion et la perte d'acide bromhydrique à l'air.

En terminant, M. Caventou dit qu'il continue l'étude des dérivés du crotonylène, en particulier, l'action de l'eau en présence de la magnésie sur le tétrabromure de crotonylène. Il ajoute qu'il se réserve le droit de poursuivre ses recherches sur ces différents composés, droit qu'il croit lui appartenir, puisque c'est lui qui le premier a fait connaître le crotonylène.

M. CAZENEUVE présente, au nom de M. LATOUR et en son nom, les résultats de recherches chimiques sur le bois d'acajou. Ils ont reconnu que l'extrait avait la composition générale des cachous extraits soit de l'*Acacia catechu*, soit de l'*Areca catechu*. Par l'action de l'éther anhydre sur le bois d'acajou desséché à basse température, on enlève de la catéchine à peu près incolore. Il suffit de laver à l'eau froide, préalablement bouillie, le résidu de l'évaporation éthérée, de le faire sécher dans le vide, pour obtenir un produit offrant tous les caractères de la catéchine. L'analyse élémentaire a donné les nombres de Zwenger qui assignent à la catéchine la formule  $C^{20}H^{18}O^8;H^2O$ .

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### Deuxième mémoire sur l'albumine et les matières protéiques; par M. SCHUTZENBERGER.

Dans un premier mémoire sur les matières albuminoïdes (1), j'ai montré que l'albumine se dédouble, en s'hydratant, sous l'influence de la baryte. On obtient ainsi de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide acétique, de l'acide

(1) *Bul. Soc. chim.*, t. xxiii, p. 161.

sulfureux, et : 1° des produits cristallisables appartenant à la série de la leucine ou des acides amidés  $C^nH^{2n+1}AzO^3$ . ( $n=7.6.5.4.$ ), de la tyrosine ; 2° des acides amidés de la série de l'acide aspartique  $C^nH^{2n-1}AzO^4$  ; 3° une proportion notable de produits cristallisables, de saveur sucrée, auxquels j'ai donné les noms de leucéine et de gluco-protéines *a* et *b*, qui ont ceci de remarquable qu'ils diffèrent de l'acide amidé  $C^nH^{2n+1}AzO^3$ , contenant les mêmes quantités pour cent de carbone et d'azote, par un atome d'hydrogène en moins.

Ces termes, joints à une petite quantité de produits non azotés analogues à la dextrine, représentent la totalité de la masse solide provenant de la décomposition de l'albumine par la baryte; de leur étude approfondie, on doit pouvoir déduire la constitution de ce corps.

Dans ce premier travail, j'avais réservé deux questions qui me paraissaient réclamer de nouvelles expériences et qui étaient restées obscures pour moi :

1° J'avais isolé par divers moyens des acides amidés plus riches en oxygène que ceux de la série  $C^nH^{2n+1}AzO^3$ ; j'avais cru devoir publier les résultats analytiques obtenus, tout en prévenant le lecteur que ces produits ne m'offraient pas des garanties de pureté suffisantes, que je reprendrais leur étude et que j'espérais simplifier les conclusions provisoires de mon premier mémoire. Mon but n'était alors que de prouver l'existence de corps de cet ordre, qui avaient du reste déjà été signalés parmi les produits de décomposition des albuminoïdes sous l'influence des acides, par d'autres expérimentateurs.

2° Il était en outre indispensable d'établir la constitution de ces composés amidés correspondant à la leucine et à ses homologues, avec de l'hydrogène en moins.

Ce déficit d'hydrogène ne peut s'expliquer que de deux manières: ou il se forme par le dédoublement de l'albumine des composés amidés moins hydrogénés que ceux de la série  $C^nH^{2n+1}AzO^3$ , appartenant à une série parallèle  $C^nH^{2n-1}AzO^3$  et représentant les dérivés amidés de la série acrylique; ou bien la leucéine et les glucoprotéines sont des combinaisons de la leucine ou de ses homologues avec des acides amidés plus oxygénés de la série  $C^nH^{2n-1}AzO^4$ . L'existence de ces derniers, parmi les produits de décomposition par hydratation des matières protéiques, ayant été mise hors de doute par les recherches

de Ritthausen, Hlasiwetz et par les miennes, j'avais penché au début vers la seconde hypothèse, bien qu'elle me conduisit pour la leucéine et les glucoprotéines à des formules assez compliquées, que je n'ai données que sous toutes réserves, pour montrer qu'une semblable explication était possible.

Les nouvelles recherches, auxquelles je me suis consacré depuis, me permettent d'éclaircir les points restés obscurs et de confirmer à nouveau ceux que j'avais considérés comme suffisamment établis.

Je n'indiquerai ici que les résultats sommaires et les conclusions, réservant pour un mémoire complet et étendu le développement de mes expériences.

I. En ce qui touche le dégagement d'ammoniaque et la précipitation de carbonate de baryte, je n'ai rien à ajouter à ce qui a été dit, sinon qu'avec certains échantillons d'albumine, le précipité qui se forme, au lieu d'être presque exclusivement composé de carbonate de baryum, avec traces d'oxalate et de sulfite, s'est trouvé composé de parties à peu près égales de carbonate et d'oxalate. Dans ce cas le rapport entre  $AzH^3$  et  $CO^2$  est plus grand que d'ordinaire, tandis que le rapport entre  $AzH^3$  et la totalité de la baryte précipitée, tant sous forme d'oxalate que de carbonate, est resté sensiblement le même que dans les autres expériences. La seule interprétation rationnelle de ce fait me semble être celle-ci : dans certaines albumines le groupement de l'oxamide  $C^2O^2 \begin{Bmatrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{Bmatrix}$  peut tenir partiellement la place du groupement de l'urée  $CO \begin{Bmatrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{Bmatrix}$ .

II. Outre les acides amidés de la série  $C^n H^{2n+1} AzO^2$  déjà signalés dans mon premier mémoire ( $n=7. 6. 5. 4.$ ), j'ai rencontré des proportions sensibles d'alanine ( $n=3. C^3 H^7 AzO^2$ ) qui avait échappé à mes premières investigations.

II. Des recherches approfondies et multipliées m'ont permis de simplifier, comme je le prévoyais, la question des acides amidés plus oxygénés que ceux de la série de la leucine. Comme espèces chimiques, je n'ai pu définitivement constater que la présence de : 1° l'acide aspartique déjà signalé dans ma première note; 2° un acide qui par sa composition et celle de son sel d'argent, obtenu par saturation au moyen du carbonate d'argent et de son sel d'argent obtenu par saturation avec de l'oxyde d'argent, paraît

être de l'acide glutamique  $C^5H^9AzO^4$ . Il en diffère cependant par une plus grande solubilité dans l'eau, un point de fusion plus élevé (environ 150 degrés), et l'aspect beaucoup moins brillant et moins net de ses cristaux. Le sel argentique préparé avec le carbonate d'argent correspond à la formule  $C^5H^8AgAzO^4$ , celui préparé avec l'oxyde d'argent correspond à la formule  $C^5H^7Ag^2AzO^4$ . Est-ce un isomère de l'acide glutamique, ou les différences signalées plus haut dérivent-elles d'une trace d'impureté ? C'est ce que de nouvelles expériences pourront seules montrer ; 3° un acide cristallisable en beaux prismes volumineux et brillants, anhydres, fusibles vers 180°, dont la composition et la capacité de saturation correspondent à la formule  $C^5H^7AzO^3$  monobasique. Cet acide que je propose de nommer *acide glutimique* offre avec l'acide glutamique les mêmes relations de composition que la leucimide avec la leucine. On ne le trouve qu'en faibles proportions, 1, 5 à 2 grammes, pour 1 kilogramme d'albumine sèche.

D'un autre côté, la masse totale de ces trois acides réunis est relativement très-faible et ne correspond tout au plus qu'à 1 atome (137) ou 1, 5 atome de barium, pour une molécule (1612) d'albumine. En effet, la baryte précipitable par l'acide carbonique ne dépasse jamais 1, 5 molécule pour 1 molécule d'albumine ; et comme les acides aspartique, glutamique et glutimique décomposent les carbonates, leurs sels barytiques monométalliques ne peuvent être précipités par l'acide carbonique. Cette limite est évidemment une limite supérieure, car il faut aussi tenir compte de l'acide acétique formé dans la réaction et qui retient également de la baryte.

Il résulte de là que les acides ne jouent pas dans la molécule protéique un rôle quantitatif assez important pour expliquer le déficit très-notable d'hydrogène que l'on rencontre lorsqu'on cherche à formuler cette molécule comme une combinaison d'urée et d'acides amidés  $C^nH^{2n+1}AzO^3$ .

La cause de ce déficit doit être cherchée ailleurs et nous allons trouver l'explication de cette perte constante d'hydrogène qui se rencontre même, quoique amoindrie, dans les analyses faites sur des produits très-purs en apparence.

III. Ce déficit s'expliquerait naturellement et très-simplement, en admettant qu'à côté des acides amidés saturés de la série de la leucine se trouvent d'autres composés amidés, formant

une série parallèle, qui en différerait par 2 atomes d'hydrogène en moins, et correspondrait aux acides de la série acrylique ou des isomères.

Cette manière de voir est appuyée par les expériences suivantes :

1° Si l'on dissout la glucoprotéine dans l'alcool absolu et si l'on ajoute à la solution, avec précaution, de l'acide sulfurique, il se précipite des flocons blancs qui se réunissent en une masse jaunâtre adhérent aux parois du vase. Ce précipité représente une combinaison sulfurique de un ou plusieurs homologues de la leucine. Si l'on a ajouté une dose convenable d'acide sulfurique, il reste en solution un corps très-soluble dans l'eau et l'alcool, déliquescent, de saveur amère qui, privé des traces d'acide sulfurique restées en solution, et séché, a donné des nombres se rapportant à la formule  $C^4H^7AzO^2$  ou à des mélanges de  $C^4H^7AzO^2$  avec  $C^5H^9AzO^2$ . Ce sont précisément là les corps que l'on pouvait supposer combinés à  $C^4H^{11}AzO^2$  ou à  $C^5H^{11}AzO^2$  et qui abaissaient l'hydrogène d'une manière si constante en conduisant à des formules mixtes  $C^4H^{2n}AzO^2$ . J'ai également pu isoler à nouveau et très-nettement un produit cristallisé répondant à la formule  $C^6H^{11}AzO^2$ . Il résulte donc de là qu'à côté de la leucine et de ses homologues, on trouve d'une manière constante des produits qui en diffèrent par 2 atomes d'hydrogène en moins.

Ces corps absorbent le brome à froid avec énergie ; ce pouvoir absorbant peut même être mesuré avec assez de précision en ajoutant à la liqueur de l'indigo dissous et en arrêtant les additions d'eau de brome lorsque l'indigo se décolore. Ils paraissent susceptibles de s'hydrogéner sous l'influence de l'amalgame de sodium. J'ai pu constater, au moins, qu'après l'action de l'amalgame la solution acidulée absorbe notablement plus de brome qu'auparavant.

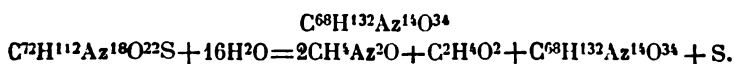
2° L'expérience suivante vient confirmer et préciser les résultats précédents :

100 grammes d'albumine coagulée, sèche, sont chauffés à 175° pendant 5 jours avec 300 grammes d'hydrate de baryte cristallisé. L'ammoniaque devenue libre et les carbonates et oxalates de baryte précipités sont dosés. Le liquide est précipité par  $CO^2$  et, lorsque l'action de ce gaz est épuisée, filtré après ébullition ; on précipite avec soin la baryte restée en solution, par l'acide sulfurique. Le liquide est évaporé à sec dans le vide, dans un

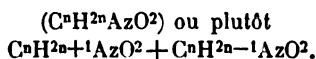
appareil distillatoire chauffé à 100°; on dose l'acide acétique qui distille avec l'eau; le résidu peu coloré du ballon est pesé avec soin, après dessiccation complète, puis soumis à l'analyse élémentaire; on le reprend par l'eau alcoolisée, qui laisse la tyrosine que l'on peut recueillir et peser.

Les résultats obtenus par cette méthode conduisent aux conclusions suivantes :

La molécule d'albumine (1612)  $C^{72}H^{112}Az^{18}O^{22}S$  perd deux molécules d'urée, 1 molécule d'acide acétique, 1 atome de soufre et gagne 16 molécules d'eau. Le résultat donne à l'analyse des nombres qui peuvent se traduire par la formule figurative

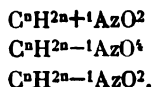


Si nous retranchons de ce résidu 3 molécules d'acides glutamique ou aspartique indiquées, d'une part, par la dose de baryte non précipitable par  $CO_2$ , d'autre part par l'excès d'oxygène de la formule du résidu par rapport à  $AzO^2$ , il reste  $C^{53}H^{105}Az^{11}O^{22}$  qui rentre dans la formule générale



( $n = 4, 8$ ) et qui est constituée par un mélange d'acides amidés saturés avec des quantités moléculairement équivalentes d'un ou plusieurs composés amidés de la série  $C^nH^{2n-1}AzO^2$ .

Dans ce calcul nous n'avons pas fait entrer la tyrosine, dont on ne trouve que 2,6 à 3 %, ni la matière dextrineuse. L'introduction de ces termes dans l'équation de constitution de l'albumine ne peut que la modifier légèrement, et dans tous les cas ne peut en changer le sens général, que nous avons seul en vue pour le moment. L'albumine et ses congénères seraient donc, d'après cela, des combinaisons d'urée ou d'oxamide avec des acides amidés saturés et des acides amidés non saturés



Il reste à déterminer les différences que présentent entre elles les diverses matières albuminoïdes étudiées à ces divers points de vue. Ces recherches seront poursuivies.

## Sur les camphènes; par M. J. RIBAN.

Les premiers camphènes, carbures solides, cristallisés,  $C^{10}H^{16}$ , ont été découverts par M. Berthelot.

A) DU CAMPHÈNE ACTIF LÉVOGYRE. — M. Berthelot le prépare en chauffant le chlorhydrate de térébenthène  $C^{10}H^{16}, HCl$  à la température de  $200-220^{\circ}$  durant 20 à 40 heures avec 8 à 10 fois son poids de savon ou d'un stéarate alcalin. J'ai dû modifier un peu ce procédé pour le rendre plus pratique, en opérant plus en grand. Le chlorhydrate fondu est chauffé au bain d'huile dans des ballons à long col surmontés d'un long tube large, avec 5 fois son poids seulement de stéarate neutre de soude contenant un léger excès d'acide et séché pendant plusieurs jours à  $100^{\circ}$ . J'ai dû renoncer au savon. La température est maintenue à  $205^{\circ}$  durant 75 heures, temps nécessaire à l'élimination totale de l'acide chlorhydrique. Le produit solide sorti des ballons et distillé au bain d'huile jusqu'à  $290^{\circ}$  fournit le camphène brut. Ce corps est distillé, comprimé, puis fractionné pour le débarrasser des produits supérieurs et inférieurs à son point d'ébullition. Il ne devra être considéré comme pur et propre aux déterminations ultérieures que lorsqu'il passe de  $156-157^{\circ}$ . Les rendements sont de 50 % environ du poids du chlorhydrate employé. Malgré ces modifications, ce mode d'opérer, dont j'ai fait souvent usage, est fort long, pénible et sujet à quelques accidents, qu'on ne saurait énumérer brièvement.

L'étude générale des chlorhydrates  $C^{10}H^{16}, HCl$  m'a montré, depuis, que l'on pouvait trouver dans l'action des alcalis libres un moyen de préparer ce camphène. Le chlorhydrate de térébenthène n'est pas, suivant M. Berthelot, sensiblement attaqué par la potasse alcoolique. Je me suis assuré, au contraire, que ce réactif élimine la totalité de l'acide chlorhydrique.

Pour préparer de la sorte le camphène actif, je chauffe le chlorhydrate de térébenthène, en vase clos, avec son poids environ de potasse caustique et 3 ou 4 fois son poids d'alcool à  $94^{\circ}$ . La durée de la chauffe est de soixante-quinze heures. L'opération est effectuée dans des tubes scellés ou dans un autoclave de cuivre. La masse est traitée par l'eau; le camphène surnage, on le lave et on le distille pour le débarrasser de traces de produits liquides supérieurs à son point d'ébullition. Il est alors com-

primé et fractionné. C'est là le seul procédé pratique pour obtenir rapidement, dans les laboratoires, des quantités considérables de camphène très-pur. Les rendements sont sensiblement les mêmes que dans le mode d'opérer précédent.

**PROPRIÉTÉS.** — 1° *Point d'ébullition et de fusion.* — Le camphène présente une odeur fade toute spéciale qui n'a rien de camphré. Celui que l'on prépare avec le stéarate sent les acides gras surchauffés. Il bout d'une façon constante à 156-157° (corrigé); il fond de 45 à 47°.

2° *Densité.* — La détermination exacte de la densité à l'état solide de ce corps, mou et plus léger que l'eau, est à peu près impraticable, mais elle peut être effectuée sur la substance liquéfiée entre 48 et 100°. Les résultats de l'expérience sont, à cet état, comparables aux déterminations que nous avons déjà effectuées sur trois carbures liquides isomériques (1).

Voici les chiffres obtenus pour le camphène actif lévogyre :

| TEMPÉRATURE. | DENSITÉ<br>EXPÉRIMENTALE. | DENSITÉ<br>CALCULÉE. | DIFFÉRENCES. |
|--------------|---------------------------|----------------------|--------------|
| 47°,7        | 0,8481                    | 0,8481               | 0,0000       |
| 58°,9        | 0,8387                    | 8,8387               | 0,0000       |
| 79°,7        | 0,8211                    | 0,8212               | -0,0001      |
| 97°,7        | 0,8062                    | 0,8061               | +0,0001      |

Ils sont représentés par une ligne droite :

$$D_t = 0,8881 - 0,000839t,$$

qui fournit de 20 en 20°, aux températures 60, 80, 100°, les densités respectives 0,8378; 8210; 0,8042.

3° *Pouvoir rotatoire.* — Le pouvoir rotatoire du camphène actif, lévogyre, est sensiblement le même pour le corps préparé avec le stéarate de soude ou avec la potasse alcoolique; il varie en dissolution dans l'alcool absolu, avec la dilution; je l'ai déterminé en fonction de cette dernière. On désignera par  $\alpha$  le poids du dissolvant contenu dans 100 parties de la solution alcoolique.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI; 173, et t. XXII, p. 251.



| NUMÉRO<br>DES<br>SOLUTIONS. | TEM-<br>PÉRATURE. | POIDS RELATIF<br>DU<br>DISSOLVANT (e). | POUV. ROTATOIRE. |          | DIFFÉ-<br>RENCES. |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------------------|------------------|----------|-------------------|
|                             |                   |                                        | OBSERVÉ.         | CALCULÉ. |                   |
| 1                           | 13°               | 62,11 p. %                             | -51°,88          | -51°,89  | -0,01             |
| 2                           | 13°               | 71,50                                  | -51°,59          | -51°,66  | -0,01             |
| 3                           | 14°               | 80,30                                  | -51°,37          | -51°,33  | +0,04             |
| 4                           | 14°               | 90,44                                  | -50°,99          | -51°,01  | -0,02             |

Ce pouvoir a pour expression :

$$[\alpha]_D = 53^\circ,80 - 0,03081 e \text{ (1).}$$

Cette équation montre que le pouvoir rotatoire du camphène décroît à mesure que le poids relatif du dissolvant augmente, comme Biot l'a établi pour le camphre des Laurinées.

Comment désigner le pouvoir rotatoire du camphène et des corps nombreux variant avec la dilution ? La discussion de l'équation précédente montre que si l'on fait  $e = 0$ , c'est-à-dire la quantité du dissolvant devenant nulle, il vient  $[\alpha]_D = 53^\circ,80$ , qui représente le pouvoir du corps sous l'état physique dans lequel il se trouve dans la dissolution, élimination faite du dissolvant.

Je proposerai de prendre cette valeur comme expression du pouvoir rotatoire ; on la désignerait sous le nom de *pouvoir rotatoire limite*, qui a un sens précis et défini, si l'on indique la nature du dissolvant.

En résumant ce qui a trait aux propriétés physiques du camphène actif, on voit : 1° que ce carbure solide a le même point d'ébullition que ses isomères liquides, le térébenthène et le térébène ; il bout à 19° plus bas que le  $\beta$ -isotérébenthène ; 2° que la densité du camphène considéré à l'état liquide est plus forte que celle de tous les autres isomères liquides déjà décrits ; 3° que son pouvoir rotatoire est de même sens et plus grand que celui du térébenthène générateur.

*Monochlorhydrate de camphène*,  $C^{10}H^{10}HCl$ . — Il n'a été que

(1) J'ai proposé (*Bull. de la Soc. chim.*, t. xxii, p. 492), pour faire cesser des confusions regrettables qui se sont déjà produites, de désigner les pouvoirs rotatoires, déterminés avec les appareils Cornu et Wilde, éclairés par la flamme monochromatique de sodium et exclusivement employés aujourd'hui, par le symbole  $[\alpha]_D$  rappelant la raie D du sodium, et de réserver le symbole  $[\alpha]_l$  pour les déterminations effectuées avec les appareils à teinte sensible dont la longueur est complètement différente

signalé par M. Berthelot, qui a montré que son pouvoir rotatoire est en sens inverse de celui du camphène.

Pour préparer ce chlorhydrate, on dissout 100 parties de carbure dans 150 parties environ d'alcool absolu et l'on sature par le gaz chlorhydrique; le corps formé, moins soluble, cristallise. Son pouvoir rotatoire est  $[\alpha]_D = +30^{\circ},25$ . Après compression et dessiccation, il ne présente pas la composition théorique; on trouve une diminution dans le chlore et un excès correspondant de carbone. C'est que ce corps éprouve, comme nous l'avons établi pour le chlorhydrate de térébène, un commencement de dissociation qui est toutefois moins intense que pour ce dernier. On n'obtient la matière avec la composition théorique qu'en la sublimant en vase clos au sein du gaz chlorhydrique.

L'eau, à la température ordinaire, décompose lentement le chlorhydrate de camphène, l'acide chlorhydrique passe dans les eaux de lavage; mais cette décomposition est bien moins rapide que celle du chlorhydrate de térébène. Les quantités de HCl perdues par le chlorhydrate du camphène et celui du térébène sont comme 1 : 3 environ. Chauffé à  $100^{\circ}$  en vase clos, avec 50 fois son poids d'eau, durant quatre-vingt-dix heures, le chlorhydrate de camphène perd la totalité de son acide chlorhydrique avec régénération de camphène; il ne se forme que des traces de composés oxygénés, sans doute l'hydrate de camphène. Le pouvoir rotatoire du carbure régénéré n'est plus que  $[\alpha]_D = -8^{\circ},5$ , alors que celui du camphène initial était  $[\alpha]_D = -51^{\circ},5$ . Cette perte de pouvoir est due à l'action modificatrice de l'acide chlorhydrique prenant naissance dans la réaction. La potasse alcoolique régénère également du camphène.

Le point de fusion du chlorhydrate de camphène déterminé dans les conditions ordinaires est situé au-dessus de  $130^{\circ}$  et variable; mais déterminé sur un produit sublimé dans HCl, et dans une atmosphère de ce gaz s'opposant à la dissociation du chlorhydrate, il est constant et situé à  $147^{\circ}$ .

B)  $\alpha$ -CAMPHÈNE INACTIF. — Il se forme, suivant M. Berthelot, mélangé de camphène actif inséparable, lorsqu'on chauffe le monochlorhydrate de térébenthène avec le benzoate de soude. J'ai vérifié ce fait, parfaitement exact.

Je suis parvenu à obtenir le carbure réellement inactif, en faisant usage d'un sel alcalin à acide convenablement énergique, l'acide acétique. Ces acétates engendrent du camphène contrai-

rement à l'opinion reçue. On chauffe le monochlorhydrate de térébenthène avec 2 fois son poids d'acétate de potasse ou de soude fondu et pulvérisé; le mélange introduit dans des ballons à long col, surmontés d'un large tube droit, est chauffé à 170 degrés durant quatre-vingts heures environ. Au bout de ce temps, la masse est distillée; le produit recueilli reste liquide : 1° parce qu'il se forme une assez grande quantité de carbure liquide, térébène; 2° parce que le camphène corps solide est soluble à la fois dans ce carbure et dans l'acide acétique engendré dans la réaction. On lave la matière à chaud avec des alcalis, puis avec de l'eau; le produit surnageant cristallise en une masse imprégnée de liquide que l'on exprime. La partie liquide soumise à des fractionnements et des congélations systématiques de ses diverses portions fournit encore du camphène inactif. On est souvent obligé de renouveler les chauffes avec l'acétate alcalin pour le débarrasser complètement de chlorhydrate et de pouvoir rotatoire.

Le camphène inactif possède toutes les propriétés du corps actif; il bout à 157 degrés (corrigé), et fond à 47 degrés. Son monochlorhydrate présente à l'analyse les mêmes pertes de chlore déjà constatées pour le corps actif. Il se décompose par l'eau, la potasse alcoolique, etc., etc. Il est impossible de trouver la plus légère différence chimique entre ces corps. Il fond dans le gaz chlorhydrique sous légère pression à 145 degrés (corrigé).

C)  $\beta$ -CAMPHÈNE INACTIF. — J'ai donné ce nom au carbure solide qui prend naissance lorsqu'on traite le chlorhydrate de térébène par l'eau froide(1); mais cette réaction, qui présente un certain intérêt, ne peut servir à en préparer des quantités notables. Je l'obtiens en chauffant le chlorhydrate de térébène à 180 degrés pendant trente heures, avec 5 fois son poids de stéarate de soude. Le produit distillé est liquide, parce qu'il se régénère une grande quantité de térébène, jouissant d'un pouvoir dissolvant considérable pour le carbure solide. On isole ce dernier par des distillations et des congélations systématiques.

Ce carbure cristallisé présente tous les caractères des autres camphènes : il est inactif comme le chlorhydrate de térébène qui lui donne naissance, bout à 157 degrés (corrigé), fond à 45 degrés. Son chlorhydrate présente, sous l'influence des divers agents, les mêmes réactions que ceux des camphènes précédents; il fond dans le gaz chlorhydrique à 147 degrés.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. xx, p. 246.

Le  $\beta$ -camphène inactif est très-probablement isomérique avec l' $\alpha$ -camphène inactif, car il dérive du chlorhydrate de térébène qui n'a rien de commun avec celui de térébenthène. Il paraît moins stable que l' $\alpha$  camphène inactif. En effet, par l'action du stéarate de soude, il passe à l'état naissant, pour une bonne partie, au type liquide térébène, transformation qui n'est effectuée pour les autres que sous des influences plus énergiques.

D) BORNÉO-CAMPHEÈNE. — C'est un carbure cristallisé,  $C^{10}H^{16}$ , que j'ai dérivé du camphre des laurinéés. Il présente, par ses propriétés et celles de ses combinaisons, les mêmes caractères que les corps examinés ci-dessus. Nous aurons occasion de revenir sur ce sujet.

#### Isomérisie des chlorhydrates $C^{10}H^{16}, HCl$ ; par J. RIBAN.

Il résulte de l'ensemble de nos expériences antérieures et de nos nouvelles recherches sur le même sujet : 1° que le monochlorhydrate de térébenthène est absolument indécomposable par l'eau froide, qu'il n'abandonne que de très-faibles quantités d'acide chlorhydrique à 100 degrés et qu'il perd rapidement la totalité de son acide à 200 degrés, en se transformant en térébène. Le stéarate de soude, la potasse alcoolique le transforment en camphène actif, l'acétate de soude en camphène inactif mêlé de térébène; 2° que le chlorhydrate de térébène est rapidement décomposable par l'eau froide avec production de  $\beta$ -camphène, par l'eau à 100 degrés avec régénération de térébène, *corps liquide*; de même sous l'action de la potasse alcoolique. Le stéarate de soude le change en un mélange de térébène régénéré et de  $\beta$ -camphène; 3° que le monochlorhydrate des divers camphènes est lentement décomposable par l'eau froide; par l'eau à 100 degrés, la potasse alcoolique, le stéarate de soude, il régénère du camphène, *corps solide*; 4° que l'éther chlorhydrique des bornéols ayant même formule se comporte comme cette dernière série de corps et appartient en conséquence au type *chlorhydrate de camphène*.

La partie de ces faits relative à l'action de l'eau seule montre que les nombreux chlorhydrates que nous avons étudiés peuvent être rapportés à trois types principaux : 1° corps indécomposable par l'eau froide et très-faiblement par l'eau à 100 degrés, type *chlorhydrate de térébenthène*; 2° corps décomposable par l'eau

froide et donnant par l'eau, à 100 degrés, un carbure liquide, type *chlorhydrate de térébène*; 3° corps décomposable par l'eau froide et par l'eau à 100 degrés, avec régénération d'un carbure solide, type *chlorhydrate de camphène*.

Chacun de ces types a un point de fusion spécial (atmosphère chlorhydrique et légère pression s'opposant à la dissociation du corps (1); nous avons trouvé :

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Chlorhydrate de térébène.....       | 125°     |
| — de térébenthène.....              | 131-132° |
| — de camphène act. (lévog.)..       | 147°     |
| — d'α camphène (inactif)....        | 145°     |
| — de β camphène (inactif)....       | 147°     |
| — de bornéo-camphène.....           | 147°     |
| Éther chlorhydrique du bornéol..... | 145°     |

On voit que tous les chlorhydrates de camphène examinés et l'éther chlorhydrique du bornéol fondent à une même température moyenne de 146°

L'analyse de ces divers chlorhydrates non sublimés dans HCl

(1) La décomposition de ces chlorhydrates par l'eau, la perte d'acide chlorhydrique qu'ils subissent, soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur employée à les fondre, avec régénération d'un carbure abaissant le point de fusion, m'a conduit à instituer pour ces déterminations une méthode spéciale également applicable à des cas analogues :

1° La matière est débarrassée de l'humidité ou de l'alcool qu'elle peut contenir sous un exsiccateur à chlorure de calcium.

2° La matière sèche est introduite dans la courbure d'un tube en U de 2 à 3 millimètres de diamètre à minces parois. Les deux branches verticales de ce tube sont alors étirées près de leurs extrémités en un tube capillaire fin. L'une des branches est mise en rapport avec un appareil à acide chlorhydrique parfaitement sec, l'autre branche est également en rapport avec un tube dessiccateur.

3° On sublime lentement le corps dans le courant de gaz chlorhydrique à la température de 50° à 60° (pour éviter toute action modificatrice de HCl), donnée par un bain d'eau dans lequel plonge la courbure du tube en U. Le chlorhydrate volatilisé vient ainsi former un anneau dans la branche ascendante du tube en récupérant l'acide chlorhydrique qu'il pouvait avoir perdu.

Quand la sublimation est complète, on scelle à la lampe les deux étranglements capillaires. On a ainsi un chlorhydrate qui possède maintenant sa composition théorique, et qui se trouve dans un tube clos plein de gaz s'opposant, ainsi que la légère pression qui va s'établir par l'action de la chaleur, à la dissociation du corps. On détermine alors les points de fusion dans le tube même; ils sont très-constants. Il sont variables au contraire et beaucoup trop bas si l'on opère par les procédés ordinaires.

montre que celui du térébenthène possède seul la composition théorique 20, 57 % de chlore, que tous les autres accusent une perte de chlore d'autant plus grande qu'ils sont moins stables. On ne les obtient avec la composition théorique, qu'en les sublimant au sein du gaz chlorhydrique sec. Ils peuvent être classés, eu égard à leur stabilité décroissante, dans l'ordre suivant : chlorhydrate de térébenthène, éther chlorhydrique du bornéol, chlorhydrates des camphènes, chlorhydrate de térébène.

J'ai fait, en me plaçant toujours dans les mêmes conditions, l'étude de la décomposition de ces corps par vingt-cinq fois leur poids d'eau à 100 degrés en fonction du temps. On prenait 1 gramme de chaque chlorhydrate renfermant  $0^{\text{sr}},2116$  d'acide chlorhydrique, 25 grammes d'eau et l'on dosait à des heures déterminées l'HCl éliminé, avec une solution de soude au  $\frac{1}{10}$  d'équivalent par litre. Si le corps légèrement dissocié ne contenait pas exactement la quantité théorique d'hydracide, on en pesait une quantité, toujours peu différente de 1 gramme, qui renfermait le poids  $0^{\text{sr}},2116$  d'acide chlorhydrique.

Avec le chlorhydrate de térébenthène, la corrosion du verre des matras par l'eau à 100 degrés était telle que j'ai dû en tenir compte. On a dû étudier la décomposition du verre par l'eau en fonction du temps, construire la courbe et s'en servir pour corriger les résultats bruts de l'expérience donnés par la soude titrée. Quant aux autres chlorhydrates, ils n'ont dû subir qu'une très-légère correction pour les points 7 heures et 12 heures de chauffe. Il serait trop long d'exposer ici quelle est la cause de cette différence dans la manière d'agir de l'eau sur le verre dans les deux cas.

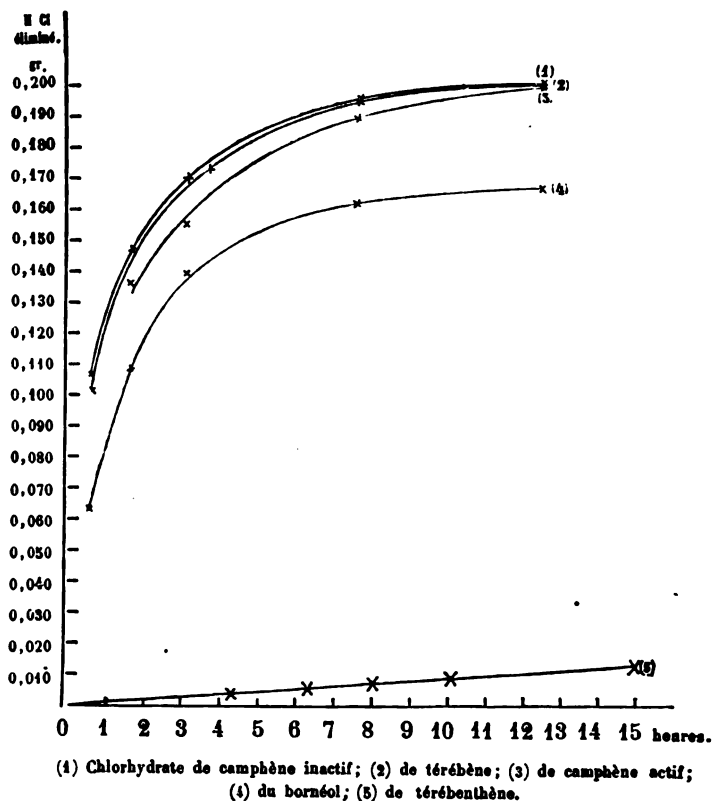
On a tracé les courbes de la décomposition des divers chlorhydrates par vingt-cinq fois leur poids d'eau à 100 degrés en fonction du temps; elles sont réunies dans le tableau suivant :

La décomposition très-faible du chlorhydrate de térébenthène est représentée sensiblement par une ligne droite

$$Q = 0,00081t,$$

$Q$  désignant la quantité d'HCl éliminée,  $t$  le temps de la chauffe. Les autres chlorhydrates perdent au contraire rapidement leur acide chlorhydrique, tendant ensuite lentement vers une limite  $y=0^{\text{sr}},2116$ , qui représente la totalité de l'HCl contenu dans le corps mis en expérience. Parmi ces derniers, les chlorhydrates

de térébène et de camphène, actifs et inactifs, ont un mode de décomposition très-voisin, sinon identique. L'éther chlorhydrique du bornéol jouit d'une stabilité intermédiaire entre celle du chlorhydrate de térébenthène et celle des autres, ce qui rend très-probable son isomérisie.



*Diagnose des chlorhydrates,  $C^{10}H^{16}$ , HCl.* — On peut tirer de l'examen du tableau et des considérations antérieures un moyen pratique et rapide de reconnaître, étant donné un chlorhydrate, à quel type il appartient.

Quelques décigrammes de matière sont chauffés à 100 degrés au bain-marie durant quatre heures, avec vingt-cinq fois leur poids d'eau, dans un tube sellé, couché horizontalement et rempli à moitié par l'eau. Au bout de ce temps :

A) La matière indécomposée a conservé l'état solide primitif à chaud..... Chlorhydrate de térébenthène.

L'eau soutirée louchit à peine le nitrate d'argent ou donne quelques rares flocons de chlorure d'argent. De plus la matière primitive broyée à froid avec de l'eau bleuit par le tournesol ne le rougit pas.

B) La matière décomposée est liquide à chaud; chlorhydrate des camphènes, des bornéols, du térébène :

1° Elle se fige en cristallisant par le refroidissement..... Chlorhydrate des camphènes et des bornéols.

2° Elle reste liquide à toute température.. Chlorhydrate de térébène.

Pour tous les corps mentionnés en (B), l'eau soutirée donne un précipité très-abondant cailleboté d'Ag Cl. De plus, la matière primitive broyée avec de l'eau froide rougit le tournesol, mais très-lentement en ce qui concerne l'éther du bornéol, composé relativement stable.

Le sens du pouvoir rotatoire des chlorhydrates indiquera leur provenance. L'énergie comparative de la décomposition par l'eau, après douze heures de chauffe, par exemple, permettra, quoique plus difficilement, de discerner l'éther chlorhydrique des bornéols des chlorhydrates de camphène, dont il possède toutes les autres propriétés.

**Sur la transformation du camphre des laurinéés en camphène, et réciproquement des camphènes en camphre;**  
par M. J. RIBAN.

A) *Transformation du camphre des laurinéés en camphène.*

— Pour effectuer cette transformation, j'ai d'abord changé le camphre  $C^{10}H^{16}O$  en bornéol  $C^{10}H^{18}O$ , par le procédé de M. Baubigny ; le pouvoir rotatoire du corps obtenu n'était que  $[\alpha]_D = +2^{\circ},6$  (1), et cependant le camphre générateur avait son

(1) M. Kachler (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 75), ayant préparé du bornéol par le procédé de M. Baubigny, lui a trouvé un pouvoir rotatoire:  $[\alpha]_D = +42$ ; 4. Je ne sais à quelle cause il faut attribuer une telle différence entre nos résultats au point de vue optique.



pouvoir rotatoire normal. Par une chauffe à 100°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, ce bornéol fut transformé en éther chlorhydrique  $C^{10}H^{16}, HCl$ , dont le pouvoir rotatoire était absolument nul. L'action modificatrice de l'hydracide avait produit cette perte totale de pouvoir. L'éther chlorhydrique du bornéol rappelle, par son aspect et ses propriétés, les chlorhydrates de camphène : néanmoins il est plus stable ; il fond dans le gaz chlorhydrique à 145 degrés ; il cède, quoique très-lentement, une partie de son hydracide à l'eau froide ; l'eau à 100° le décompose rapidement, comme nous l'avons établi dans une note précédente, avec régénération d'un camphène  $C^{10}H^{16}$ , que je désignerai sous le nom de *bornéocamphène*, rappelant son origine.

*Du bornéocamphène.* — La décomposition par l'eau de l'éther chlorhydrique du bornéol ne fournit que de petites quantités du carbure cherché. Pour réaliser cette transformation sur une plus grande échelle, il suffit de chauffer cet éther chlorhydrique dans une autoclave de cuivre, ou en tubes scellés à 180°, durant soixante-dix heures, avec un excès de potasse alcoolique. L'affusion de l'eau précipite le carbure formé ; on le lave, on le fractionne et le comprime, pour le débarrasser de quelques traces de corps huileux. On en obtient ainsi 50 pour 100 environ du poids de l'éther chlorhydrique employé.

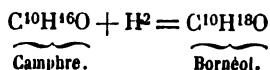
Le bornéocamphène, carbure cristallisé, est bien un camphène  $C^{10}H^{16}$  :

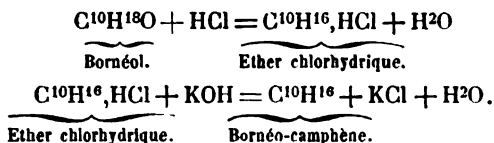
Matière 0<sup>gr</sup>,3075       $CO_2 = 0^{\text{gr}},9920$        $H_2O = 0^{\text{gr}},3315$ .

|       | Expérience. | Calcul. |
|-------|-------------|---------|
| C.... | 87,98       | 88,24   |
| H.... | 11,98       | 11,76   |

Il bout à 157° (corrigé) fond à 47° ; il fournit par l'HCl un monochlorhydrate de bornéocamphène qui possède les caractères des chlorhydrates de camphène et fond dans le gaz chlorhydrique à 145°.

L'ensemble de ces expériences réalise la transformation du camphre des laurinéés en un carbure  $C^{10}H^{16}$  cristallisé comme lui. En résumé, on voit que, pour atteindre ce but, nous avons dû passer par la série des transformations suivantes, dont je pose ici les équations :





β) *Transformation réciproque des camphènes en camphre.*

— En 1832, M. Dumas établissait les rapports qui doivent unir le camphre aux carbures  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  (1). M. Berthelot, découvrant les premiers camphènes, a constaté que, oxydés sous l'influence du noir de platine, ils se métamorphosent en une matière volatile et cristalline douée de l'odeur du camphre (2). Plus tard, il signalait ce fait que le camphène peut être changé en camphre par l'acide chromique cristallisé humecté d'eau (3), mais sans faire une étude approfondie ni déterminer le pouvoir rotatoire du produit, etc., etc. Il m'a semblé que de nouvelles preuves seraient nécessaires pour fixer d'une manière définitive l'opinion des chimistes sur ce point. Si je donne ces détails historiques, c'est pour établir nettement la part qui revient à chacun dans cette question importante.

La transformation du camphre des laurinéés en camphène, que nous venons de réaliser par voie analytique, apporte un appui considérable à l'opinion qui veut que les camphènes soient les générateurs du camphre. Nous allons prouver qu'il en est ainsi en effectuant synthétiquement la transformation d'un camphène en camphre, puis en acide camphorique.

Pour cela, j'ai oxydé le camphène actif lévogyre, dérivé de l'essence de térébenthine française, par le mélange classique de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu d'eau, mais en employant ce dernier en quantité insuffisante pour saturer les oxydes naissants dans la réaction; j'ai employé 100 parties de camphène, 570 de bichromate, et 700 parties d'acide sulfurique étendu de 1,420 grammes d'eau. On chauffe le mélange dans une fiole, surmontée d'un tube large : l'oxydation s'effectue sans violence, le carbure reflue sans cesse à l'état liquide à la surface du bain oxydant. Au bout de quelques heures, on voit apparaître, sur les parties les moins chaudes de l'appareil, une cristallisation de camphre, ce corps infusible à 100 degrés ne pouvant plus fondre et refluer. Au bout de quinze à seize heures, l'opération

(1) Dumas, *Ann. de chim. et de phys.* (2<sup>e</sup>), t. I, p. 225.

(2) Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. I, p. 155.

3). — *Ann. de chim. et de phys.* (4<sup>e</sup>), t. XIX, p. 427.

est terminée ; on fait passer dans la fiole un courant de vapeur d'eau ; le camphre distille avec elle et avec l'acide acétique formé par oxydation. On le lave avec une solution alcaline, on le comprime et on le soumet à une série de distillations fractionnées, en recueillant chaque fois les parties restant dans la cornue au-dessus de 204 degrés. Le camphène inattaqué se concentre dans les portions les plus volatiles. Les résidus de distillation sublimés à 100 degrés avec de la chaux constituent le camphre cherché. S'il contenait encore des traces de camphène, on le soumettrait à des sublimations fractionnées en rejetant les premières parties. S'il contient des traces de corps huileux, ayant des points d'ébullition supérieurs au point d'ébullition du camphre formé, on l'en débarrasse en le dissolvant dans l'acide nitrique, précipitant par l'eau et sublimant avec la chaux.

Le corps ainsi obtenu est bien le camphre ; il donne à l'analyse :

|             |                       |                                       |                                                 |
|-------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| I. Matière. | 0 <sup>gr</sup> ,4505 | CO <sup>2</sup> 1 <sup>gr</sup> ,2981 | H <sup>2</sup> O 0 <sup>gr</sup> ,4313.         |
| II. »       | 0 ,4230               | » 1 ,2195                             | » 0 ,4010.                                      |
|             | I.                    | II.                                   | Calcul pour C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O : |
| C           | 78,58                 | 78,63                                 | 78,95                                           |
| H           | 10,61                 | 10,61                                 | 10,52                                           |
| O           | 10,78                 | 10,76                                 | 10,53.                                          |

Il en possède l'odeur pénétrante, l'aspect et les propriétés ; il fond à 172 degrés (corrigé) (les auteurs donnent 175 degrés pour le point de fusion du camphre ordinaire) ; son pouvoir rotatoire est  $[\alpha]_D = -13^{\circ},7$ . Cette rotation est en sens inverse de celle du camphre ordinaire et de même sens que celle du camphre de matricaire, mais d'une intensité moindre, ce qui ne doit pas nous surprendre, l'oxydation ayant été effectuée dans un milieu acide ; or, les acides sont des modificateurs énergiques du pouvoir rotatoire des carbures C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>. Le sens de cette déviation du camphre de synthèse présente un certain intérêt en effet : l'addition de HCl à la molécule du camphène lévogyre produit un chlorhydrate dextrogyre ; on aurait pu penser que l'addition de O à cette molécule produirait un changement de signe : il n'en est rien. Ceci nous indique de plus que, pour obtenir un camphre déviant dans le même sens que celui des laurinéés, on devra partir du camphène dextrogyre dérivé de l'essence de térébenthine *anglaise* de même sens.

Il se forme, en outre, dans cette oxydation de l'acide acétique en proportion fort notable; je l'ai caractérisé par les méthodes ordinaires et par l'analyse de l'acétate d'argent :

|                 | Expérience. | Calcul. |
|-----------------|-------------|---------|
| Argent. . . . . | 64,57       | 64,68   |

On obtient également, mais en très-petite quantité, un acide huileux plus léger que l'eau et possédant l'odeur de l'acide butyrique. Je n'ai pas trouvé d'acide téréphtalique.

Nous avons transformé le camphre de synthèse en acide camphorique par le procédé ordinaire. Nous l'avons purifié en le changeant en acide anhydre, puis le régénérant par l'action d'un alcali bouillant et le précipitant de cette solution alcaline par l'acide nitrique. Après plusieurs cristallisations dans l'eau, il a fourni à l'analyse :

Matière : 0<sup>gr</sup>,4535    CO<sup>2</sup> 0<sup>gr</sup>,9965    H<sup>2</sup>O 0<sup>gr</sup>,3307.

|   | Expérience : | Calcul C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> : |
|---|--------------|---------------------------------------------------------|
| C | 59,93        | 60,00                                                   |
| H | 8,10         | 8,00                                                    |
| O | 31,97        | 32,00                                                   |

Son pouvoir rotatoire est  $[\alpha]_D = -6^{\circ},5$ . Le point de fusion de cet acide camphorique de synthèse est situé à 197-198 degrés (corrigé), qu'il m'a été impossible d'abaisser; celui de l'acide camphorique dérivé du camphre des laurinéés est situé, d'après mes expériences, à 187 degrés (corrigé), le point 175 degrés donné par les auteurs me paraît beaucoup trop bas.

Ainsi se trouve prouvée expérimentalement, en passant par les camphènes, la transformation de l'essence de térébenthine en camphre, prévue il y a plus de quarante ans par M. Dumas.

Nous ferons observer, en terminant, que le jour où l'on saura séparer aisément les acides camphoriques droit, gauche et inactif, il sera possible d'établir la constitution optique des camphènes inactifs. L'examen des acides camphoriques qu'ils engendreront montrera si parmi les camphènes inactifs que nous avons antérieurement étudiés, les uns sont inactifs proprement dits et les autres racémiques.

**Nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré au moyen de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique proprement dit; par M. LORIN.**

(Laboratoire de l'École Centrale.)

1. On sait que l'acide oxalique ordinaire donne, avec un alcool polyatomique, d'une manière continue et régulière, de l'acide formique à 56  $\%$ , acide dont le titre peut s'élever à 77,5 par la distillation, et qui peut même devenir cristallisable en lui enlevant son excès d'eau par l'acide oxalique déshydraté (1).

2. Un nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré résulte de l'étude de l'action réciproque de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique. D'une manière générale, les phénomènes qui se produisent pendant cette action ont la plus grande analogie avec ceux que donne l'acide ordinaire; l'acide déshydraté se combine à l'alcool; il y a décomposition rigoureuse en acide formique et en acide carbonique; dès le début, la plus grande partie de l'acide formique reste fixée à l'alcool, la quantité d'eau éliminée est encore proportionnelle à la quantité d'acide formique restant dans la cornue; et enfin la richesse de l'acide formique ayant atteint *rapidement* le titre moyen 90-92 en acide formique vrai, la saturation de l'alcool polyatomique est alors complète, en sorte qu'on n'a plus une monoforimine, comme au commencement de l'action de l'acide oxalique déshydraté, ou après un certain temps avec l'acide oxalique ordinaire dans l'ancien procédé, mais bien une formine saturée, qui est une diforimine pour le glycol, une triforimine pour la glycérine, etc.

3. L'expérience a montré que la continuité de l'opération n'est pas aussi absolue avec l'acide oxalique déshydraté qu'avec l'acide ordinaire; et que d'ailleurs, après un certain nombre d'additions de l'acide la décomposition n'est plus normale: de l'oxyde de carbone et de l'eau finissent par se produire. Sans insister autrement ici sur les diverses causes qui interviennent dans ces phénomènes complexes, les résultats obtenus avec 335 grammes de glycérine sont indiqués dans ce tableau:

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1866, t. I, p. 7. — 1870, t. II, p. 367. — 1873, t. II, p. 241.

| TITRE. | ACIDE AQUEUX. | ACIDE VRAI. | ACIDE OXALIQUE. |
|--------|---------------|-------------|-----------------|
| 16,9   | 34            | 5,63        | 100             |
| 58,3   | 156           | 91,0        | 250             |
| 76,0   | 196           | 149         | 475             |
| 83,2   | 178           | 148         | 440             |
| 88,8   | 134           | 119         | 655             |
| 89,2   | 277           | 247         | 400             |
| 91,4   | 175           | 100         | 610             |
| 81,5   | 130           | 106         | 645             |
| 88,2   | 150           | 132,3       | »               |
| 84,3   | 240           | 202,2       | 305             |
| 87,2   | 371           | 323,5       | 320             |
| 88,9   | 146           | 130         | 255             |
| 91,0   | 171           | 155,6       | 440             |
| 87,3   | 343           | 299,5       | 385             |
| 87,3   | 146           | 127,5       | 460             |
| 83,6   | 40            | 33,44       | 90              |
| 83,6   | 65            | 54,28       | 100             |
| 80,0   | 25            | 20          | 60              |
| 84,0   | 86            | 72,2        | 228             |
|        | 3063          | 2576,17     | 6218            |

En tenant compte des pertes, la différence est faible entre le poids de l'acide oxalique représenté par l'acide formique produit, et le poids de l'acide employé.

4. Voici le *procédé de préparation* résultant de ces premières recherches. Dans une cornue tubulée un peu grande, à col étiré, on introduit la glycérine blanche qu'on peut concentrer par la chaleur, avant l'addition de l'acide oxalique déshydraté et en poudre. On chauffe au bain-marie. La décomposition, comme avec l'acide oxalique ordinaire, a lieu vers 80°; mais elle s'accélère beaucoup plus par une légère élévation de température, et à 87° le liquide est couvert d'une couche bulleuse de un demi-centimètre d'épaisseur. Lorsque la décomposition s'est ralentie, on ajoute de l'acide oxalique, et ainsi de suite, sans qu'il soit nécessaire d'attendre que l'acide formique produit soit éliminé; au contraire, il est préférable de faire cette élimination au bain-marie, ou du moins en ne dépassant guère 100°. On peut éviter l'épuisement par l'addition, de temps à autre, d'une petite portion de gly-

cérine ou de sa monofornine brute, laquelle pourrait être employée d'ailleurs à la place de cet alcool. Enfin, la distillation de l'acide formique obtenu, limpide et très-fumant, permet de le purifier complètement et d'élever son titre de 4 à 5 % pour le premier tiers qui passe. Dans une opération, l'acide s'est montré pur de produits allyliques et a titré 94 en acide vrai. Indépendamment de toute autre considération, ce résultat dispense d'exagérer la déshydratation de l'acide oxalique faite avec l'étuve de M. Wiesnegg.

5. Diverses remarques se sont présentées avec les autres alcools polyatomiques; elles trouveront leur place dans l'étude des formines, des oxalines et de l'action hydratante de l'acide formique. *Qu'il me soit permis d'appeler l'attention sur la précaution avec laquelle il faut manier l'acide oxalique en fines aiguilles.*

**Action du chlore sur l'éther isobutylodhydrique;**  
par M. PRUNIER.

La substitution du chlore dans ce composé paraît fournir la série complète des corps chlorés depuis  $C^8H^9Cl$  jusqu'à  $C^8H^4Cl^6$ ,  $C^8H^2Cl^8$  et sans doute encore au delà.

On fait passer le courant gazeux dans l'éther refroidi, il se forme d'abord  $C^8H^9Cl$  et de l'iode est mis en liberté. En ménageant l'arrivée du chlore sec, on évite l'échauffement; il se forme du chlorure d'iode et la chloruration commence.

Il est bon, afin d'éviter les pertes en éther isobutylchlorhydrique, d'opérer dans un appareil à reflux.

En continuant le dégagement de chlore, on voit bientôt sortir à l'extrémité de l'appareil des fumées abondantes: c'est l'indice du départ de l'hydrogène sous forme d'hydracide, et le chlore le remplace dans le composé butylique.

La réaction se passe vers 80°. En continuant l'action du chlore on arrive à former du trichlorure d'iode solide qui marque la fin de l'opération.

La liqueur, du reste, s'est décolorée. On décante, on lave au bisulfite de soude et au carbonate de soude, enfin on dessèche sur le chlorure de calcium.

On obtient de la sorte un mélange presque incolore contenant

les divers degrés de substitution chlorée retenant des traces d'iode.

La première distillation fournit environ un tiers du produit avant 160°, un tiers entre 160° et 190° et un tiers au-dessus de 190°.

Les corps à point d'ébullition élevé se décomposent, et cette décomposition commence dès 170°, où l'on commence à observer un dégagement de gaz.

Pour éviter cette décomposition, on a eu soin, dans la suite des distillations, d'opérer dans le vide à partir de 140°; c'est sous une pression de 4 à 5 centimètres de mercure que la seconde, puis la troisième série de distillations ont été effectuées.

Ces fractionnements successifs ont permis de constater plusieurs points fixes plus ou moins nets.

Le premier est à 72° environ (sous la pression de 5 cent.).

|                           |      |           |   |   |
|---------------------------|------|-----------|---|---|
| — second                  | vers | 95°       | — | — |
| — troisième               | —    | 115°      | — | — |
| — quatrième               | —    | 130°      | — | — |
| — cinquième (le plus net) |      | 146°-148° |   | — |

Il y en a encore d'autres, mais moins nets, et la distillation dans le vide continue jusque vers 240°.

A ce moment, il ne reste dans le résidu que des corps solides, noircis par du charbon, mais où l'on a pu constater cependant un composé blanc, d'apparence cristalline, qu'on n'a pas pu encore isoler et qui doit être un terme fort avancé de la substitution chlorée. En solution dans l'alcool, il se détruit en présence de l'air en se résinifiant.

Les densités varient et s'élèvent en même temps que le point d'ébullition.

C'est ainsi que pour le corps bouillant vers 145° (ou 72° dans le vide), elle est de 1,26 à +18°.

Celui qui passe dans le vide à 115° a pour densité 1,5; celui qui passe de 146°-148°, 1,67. Le corps qui passe vers 160° a pour densité 1,8 et les composés supérieurs atteignent 2 et au delà.

L'étude de ces corps nombreux et difficiles à séparer est loin d'être terminée, elle se poursuit actuellement, ainsi que celle des dérivés principaux.

Toutefois on peut dès à présent donner quelques chiffres destinés à fixer le degré de substitution.

Le corps bouillant à point fixe de 146°-148° sous la pression de



45 à 50 millimètres de mercure a été analysé et le chlore dosé.

0<sup>gr</sup>427 de matière ont fourni :

Acide carbonique 0,268 et eau 0,056

Ce qui donne en centièmes C=17,0

H = 2,9

(et par différence). Cl=81,1

L'hydrogène est évidemment trop fort en raison de la grande quantité de chlore.

Les dosages de chlore fournissent comme moyenne 82,28 %.

Or le corps C<sup>8</sup>H<sup>4</sup>Cl<sup>6</sup> donne par le calcul :

C = 18,1

H = 1,5

Cl = 81,4

Ce serait donc le corps C<sup>8</sup>H<sup>4</sup>Cl<sup>6</sup> mélangé d'une trace de composé chloré supérieur.

Ainsi, dès cette température, on a 6 équivalents de chlore fixés sur la molécule butylique, et il reste environ un sixième du produit total passant au-dessus et représentant les composés chlorés de substitution supérieure. On s'est surtout occupé jusqu'ici des corps bouillant depuis 70° jusqu'à 150° sous la pression de 4 à 5 centimètres de mercure.

Ces composés sont susceptibles de fournir des dérivés nombreux, parmi lesquels les produits d'oxydation ont été cherchés d'abord.

Par l'action de l'eau en excès dans des tubes scellés, à une température voisine de 170°, on les voit se dissoudre presque tous, au moins en grande partie. Le chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique.

L'étude de ces produits d'oxydation, les uns liquides, les autres solides, n'est pas encore suffisamment avancée pour qu'il soit intéressant d'en parler dès à présent, mais je me propose, s'il y a lieu, d'y revenir dans une note ultérieure.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, où elles sont continuées en ce moment.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

---

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur une nouvelle propriété de la glycérine ;**  
par **M. R. GODEFFROY** (1).

L'auteur a reconnu que la glycérine pure, chauffée à 150°, brûle tranquillement avec une flamme bleue, peu éclairante, sans répandre la moindre odeur et sans laisser de résidu. Cette glycérine avait pour densité 1,2609.

La glycérine un peu moins dense peut également brûler, par l'intermédiaire d'une mèche, également sans répandre d'odeur.

**Sur le point d'ébullition de la glycérine ;** par **MM. A. OPPENHEIM**  
et **M. SALZMANN** (2).

Les données relatives à ce sujet sont peu concordantes. Certains traités de chimie disent que la glycérine chauffée brusquement passe presque entièrement à 275-280° (3) ; d'après d'autres (4) une petite portion seulement distille inaltérée. M. Mendeleeff, dans un article sur la dilatation des liquides homologues, publié en 1860, annonce que la glycérine bout d'une manière constante à 290° (corrigé), pression de 759<sup>mm</sup>7.

Les auteurs ont fait de nouvelles déterminations avec de la glycérine cristallisée. Le point d'ébullition observé et corrigé a été 289°67 et 290°17 ; la glycérine distillée était restée incolore et inodore. Soumise à une nouvelle distillation, elle passa à 290°4 (corrigé), pression de 756<sup>mm</sup>55. Cette donnée s'accorde avec l'indication de M. Mendeleeff aussi complètement qu'on peut le désirer

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1566.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1622.

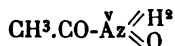
(3) Kekulé, t. II, p. 125 ; *Chimie organique* de M. Berthelot, t. II, p. 19 ; *Traité de chimie médicale*, de M. Wurtz, t. II, p. 337 ; et *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz, t. II, p. 1590.

(4) Strecker. — *Dictionnaire* de M. Watts.

pour une température aussi élevée. Le résidu était très-faible. La glycérine distillée ne se congelait pas spontanément dans un mélange réfrigérant.

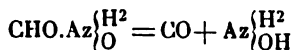
Sur le nitréthane; par M. A. GEUTHER (1).

Les recherches de l'auteur, entreprises dans le but de déterminer si le nitréthane ne représenterait pas du nitrosalcool, ont montré notamment que l'acide phosphoreux aqueux décompose ce corps en acide acétique et ammoniacque. Il doit donc renfermer le groupe  $AzO^3$  dans le groupement acétyle, au même titre que l'acide éthylnitrolique qui, d'après M. V. Meyer, donne de l'acide acétique par l'action de l'amalgame de sodium. Comme de plus le nitréthane ne renferme pas d'hydroxyle, car il n'est pas attaqué par  $PCl^5$ , il faut l'envisager comme renfermant :



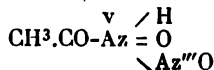
c'est-à-dire comme de l'acétamide, plus de l'oxygène fixé à l'azote devenu pentatomique.

Le nitrométhane serait de même de l'oxyde de formiamide, et sa transformation en oxyde de carbone et hydroxylamine s'expliquerait facilement par l'équation :



Quant à la formation de l'éthylamine par réduction du nitréthane, l'auteur l'envisage comme se faisant en deux phases : production d'acétamide, puis réduction de celle-ci à l'état d'éthylamine. L'auteur a entrepris des expériences pour démontrer ce fait, ainsi que pour passer de l'acétamide au nitréthane.

Enfin, l'auteur représente l'acide éthylnitrolique par la formule :



en admettant que l'un des azotes est pentatomique et l'autre triatomique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1620.

**Sur la constitution des pseudonitrols ; par MM. V. MEYER  
et J. LOCHER (1).**

Dans leurs notes antérieures, les auteurs ont envisagé le propylpseudonitrol comme renfermant à la fois les groupes nitrosyle

et nitryle  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} < \text{AzO} \\ < \text{AzO}_2 \end{array}$ .

Ils ont cherché à fournir des preuves expérimentales à l'appui de cette interprétation. Les recherches de M. Baeyer et de MM. Baeyer et Caro ont fait connaître quelques composés renfermant un groupe  $\text{AzO}_2$  uni au carbone (acide nitrosomalonique, nitrosophénol, etc.), composés qui fournissent les dérivés amidés ou nitrés correspondants lorsqu'on les réduit ou qu'on les oxyde. En conséquence, les auteurs ont étudié la réduction et l'oxydation du propylpseudonitrol.

Le propylpseudonitrol, que les auteurs ont dû préparer en grande quantité, a été obtenu en cristaux volumineux, vitreux et tout à fait incolores. Leur forme a été déterminée par M. Bodevig : système clinorhombique ; rapport des axes = 1,2911 : 1 : 0,6772 ; angle du prisme =  $61^\circ 52'$  ; faces  $m$ ,  $p$ ,  $b \frac{1}{2}$  ; cristaux souvent maclés suivant  $p$  ; angles  $m : m$  (en avant)  $82^\circ 35'$  ;  $m : b \frac{1}{2} = 116^\circ 51'$  ;  $b \frac{1}{2} : b \frac{1}{2} = 111^\circ 46'$ .

*Action de H naissant.* — L'étain et l'acide chlorhydrique n'agissent pas sur le propylpseudonitrol à une douce chaleur. Comme il n'est pas possible d'opérer à une haute température, ce corps se décomposant peu au delà de son point de fusion ( $76^\circ$ ), il a fallu recourir à l'action de l'amalgame de sodium sur la solution alcoolique du pseudonitrol. La solution bleue de ce corps est rapidement décolorée à une très-douce chaleur, il se sépare des flocons cristallins d'*azotite de sodium* ; quant à la liqueur alcoolique, elle n'a pas donné de produits organiques définis.

*Oxydation du propylpseudonitrol.* — On arrose deux parties de pseudonitrol sec et pulvérisé avec 16 p. d'acide acétique cristallisable, puis l'on ajoute peu à peu, en chauffant doucement, 4 p.  $\frac{1}{2}$  d'acide chromique cristallisé. Il faut avoir soin de ne pas atteindre la température de  $76^\circ$  ; dans ce cas, il ne se produit aucun dégagement de gaz. La réaction terminée, on verse le produit dans de l'eau et on neutralise l'acide acétique par de la po-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 16 3.

tasse étendue, puis l'on agite la solution aqueuse avec de l'éther ou bien on la distille. Le produit formé distille avec les premières portions de l'eau et se concrète dans le récipient en une masse cristalline blanche, translucide, ressemblant au camphre; la partie aqueuse en tient un peu en dissolution et elle l'abandonne par une nouvelle distillation. Il est intéressant de remarquer que le même produit se forme, quoique en très-petite quantité, lorsqu'on chauffe doucement le propylpseudonitrol; mais la majeure partie de celui-ci se décompose en émettant des torrents de vapeurs nitreuses.

*Dinitropropane*  $C^3H^6(AzO^2)^2$ . — C'est le produit de la réaction précédente, qui le fournit immédiatement pur. Il forme des cristaux translucides, se sublimant très-facilement à basse température, à la manière du camphre; comme ce dernier aussi, les cristaux sont très-adhérents et présentent une grande résistance à la pulvérisation. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans les alcalis. Il fond à  $53^\circ$  et distille sans décomposition à  $185^\circ 5$  (corrigé : température observée,  $181^\circ 5$ ); il faut seulement éviter de surchauffer la vapeur, car il se forme dans ce cas un peu de vapeurs nitreuses. La densité de vapeur a pu être déterminée: elle a donné le nombre 4,44; la formule  $C^3H^6(AzO^2)^2$  exige 4,64. La formation de ce composé justifie l'opinion des auteurs que le pseudonitrol est un composé nitroso-nitré; le groupe  $AzO$  passe par l'oxydation à l'état de  $AzO^2$ . L'absence de propriétés acides tient à ce qu'il n'y a pas d'hydrogène associé aux groupes  $AzO^2$ . La même chose a lieu pour le pseudonitropropane bromé  $CH^3-CBrAzO^2-CH^3$ , tandis que le pseudonitropane lui-même est acide.

**Sur la présence de l'alcool allylique parmi les produits de la distillation sèche du bois; par M. B. ARONHEIM (1).**

L'auteur signale la présence de l'alcool allylique parmi les produits de la distillation sèche du bois; il est parvenu à isoler cet alcool des fractions supérieures de l'esprit de bois brut, et à le caractériser par son point d'ébullition ( $96-97^\circ$ ), par les propriétés de son bibromure, de son iodure et de la combinaison mercurique de ce dernier.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1381.

**Sur l'essence de semen-contra et sur le cynène ;  
par MM. A. FAUST et J. MOMEYER (1).**

L'essence de semen-contra est formée principalement par une portion oxygénée distillant à 174-175°, à laquelle Vœlkel a assigné la formule  $C^{12}H^{20}O$ , tandis que Kraut la regarde comme un mélange de  $C^{10}H^{18}O$  et d'un carbure  $C^{10}H^{16}$ . Les auteurs ont soumis cette essence à une nouvelle étude. La portion distillant à 173-174° est un liquide limpide jaunâtre, d'une densité égale à 0,913 à 20°. Elle a donné 75,5 % de carbone et 11,7 d'hydrogène (Vœlkel avait trouvé  $C=79,8$  et  $H=11,3$ , et Kraut  $C=78,6$  à 80,15 et  $H=11,11$  à 11,99. Les auteurs ne tirent pas de conclusion de leur analyse.

Le cynène, que Vœlkel a obtenu par l'action de  $P^2O^5$  sur l'huile précédente, et auquel il a assigné la formule  $C^{12}H^{18}$ , renferme, d'après Kraut et Wahlforss,  $C^{10}H^{16}$ ; Græbe l'a obtenu depuis par l'action de  $P^2S^5$  (voir t. XVIII, p. 406) et a constaté que la fusion de son dérivé sulfoconjugué avec la potasse conduit au phénol du cymène et non à celui du cynène. Les auteurs ont préparé le cynène d'après la méthode de Græbe; il bouillait à 174-176°; traité par l'acide nitrique étendu, il a donné de l'acide paratoluïque fusible à 178°, et qui a été caractérisé par son sel de calcium. L'analyse de ce cynène a conduit à la composition du cymène  $C^{10}H^{14}$ . L'analyse du sel barytique de l'acide sulfoconjugué a conduit de même à la formule  $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$ . D'après ces faits, le cynène n'est autre chose que du cymène.

**Recherches sur l'esprit de bois; par MM. M. GRODSKI  
et G. KRÆMER (2).**

Les principes essentiels de l'esprit de bois sont l'acétone, l'acétate de méthyle et l'alcool méthylique. Les deux premiers sont en quantités très-variables, car leur production est secondaire et varie avec les conditions de la température à laquelle a eu lieu la distillation du bois. L'esprit de bois brut contient en outre des produits de condensation et de décomposition

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1427.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1492.

de l'acétone, notamment de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

Un autre produit constant de l'esprit de bois, qui jusqu'à présent avait échappé aux recherches, est l'alcool allylique (1).

25,000 kilogr. d'esprit de bois rectifié, marquant 94-95°, ont fourni 50 kilogr. environ de portions bouillant de 80 à 100° et renfermant certainement la moitié d'alcool allylique. D'après les indications fournies par M. Krell, l'esprit brut renfermerait environ 0,2 % d'alcool allylique. Cette faible proportion explique comment ce principe a échappé jusqu'ici aux recherches des chimistes.

Les auteurs ont soumis à un travail de vérification la méthode proposée par M. Krell (t. XXI, p. 90) pour doser l'alcool méthylique dans l'esprit de bois brut. Le nombre constant 7,19 indiqué par M. Krell s'éloigne trop du chiffre théorique 7,8 (quantité d'iodure de méthyle fournie par 5 p. d'alcool méthylique pur). Ils ont cherché d'abord quelle influence pouvait avoir sur ce dosage la présence de l'acétone et de l'acétate de méthyle et ont étudié l'action de l'iodure de phosphore sur ces corps et sur l'alcool méthylique purs.

L'alcool méthylique pur a été obtenu par la saponification du benzoate et de l'oxalate de méthyle. Traités d'après la méthode de M. Krell, 5<sup>cc</sup> de cet alcool méthylique ont fourni 7<sup>cc</sup>2 d'iodure de méthyle (au lieu de 7,8); le même volume d'alcool étendu de son volume d'eau a donné 3<sup>cc</sup>6 d'iodure de méthyle (au lieu de 3,9); étendu de son volume d'acétone, il en a donné 3<sup>cc</sup>9; l'acétone n'en fournit pas et l'acétate de méthylène en fournit 3<sup>cc</sup>6. Ces résultats montrent que la quantité d'iodure de méthyle formé est inférieure à la quantité théorique et que l'acétate de méthyle en donne une quantité correspondant à sa teneur en alcool méthylique. Si le rendement est plus fort avec l'alcool méthylique mélangé d'acétone, cela paraît tenir à ce que l'iodure de méthyle entraîne et retient un peu de cette dernière.

Deux causes peuvent être attribuées à la diminution dans le rendement en iodure de méthyle: la première c'est la non-condensation des vapeurs d'iodure qui remplissent le tube; la seconde c'est la formation, en petite quantité, d'une combinaison phosphométhyllique. La première cause doit être diminuée autant que possible en diminuant la capacité de l'appareil. Les auteurs ont cherché à éliminer la seconde cause d'erreur en transformant

(1) Voir à ce sujet la note de M. Aronheim, t. xxiv, p. 30.

l'alcool méthylique en iodure par l'action de l'acide iodhydrique, mais le résultat n'a pas été meilleur, il y a eu au contraire un déficit plus fort.

Sur l'essence d'eucalyptus; par MM. A. FAUST et J. HONEYER (1).

Dans une précédente note (voir t. XXII, p. 85) les auteurs s'étaient occupés des portions distillant de 172° à 175°; ils ont examiné depuis celles qui distillent de 150° à 151° et de 216° à 218°. La première est un terpène  $C^{10}H^{16}$ ; la seconde est oxygénée et répond assez exactement à la formule  $C^{10}H^{16}O$  (2); elle ne se dissout pas dans la potasse et ne doit pas, en conséquence, constituer l'oxycymène  $C^{10}H^{14}O$  qui, en raison de son caractère phénolique, devrait se dissoudre dans les alcalis.

L'essence d'*eucalyptus globulosus* renferme donc d'après les auteurs :

Un terpène bouillant à 150-151°.

Un second terpène bouillant vers 172-175°.

Du cymène.

Une portion oxygénée, sans doute  $C^{10}H^{16}O$ .

Sur une nouvelle dinitrobenzine, l'orthodinitrobenzine;  
par MM. A. RINNE et Th. ZINCKE (3).

Les auteurs ont fait connaître récemment la para-dinitrobenzine qui se forme en petite quantité et indépendamment de la dinitrobenzine ordinaire (méta) dans l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur la benzine. Or cette même réaction fournit aussi de petites quantités d'orthodinitrobenzine. Mélangée de paradinitrobenzine, cette dernière constitue les croûtes qui se déposent dans les eaux-mères de la métadinitrobenzine (voy. ce Recueil, t. XXIII, p. 29); lorsqu'on fait cristalliser celles-ci dans l'alcool, afin d'isoler le dérivé para, les eaux-mères fournissent des cristaux qui fondent d'abord entre 57 et 60°, mais dont le point de fusion, après quelques nouvelles cristallisations dans l'alcool, s'élève à 100-105°. Le produit ainsi

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1429.

(2) D'après M. Cloëz, ce serait la portion passant à 175° qui présente cette composition.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1372.



obtenu n'est pas encore un corps homogène, et de nouvelles cristallisations dans l'alcool ou dans l'eau bouillante sont impuissantes pour opérer une séparation ; il est nécessaire de faire cristalliser la substance à plusieurs reprises dans l'acide acétique (étendu à 25 centièmes) bouillant, pour amener la nouvelle dinitrobenzine à l'état de pureté.

Elle cristallise en aiguilles opaques composées de petits cristaux groupés en barbes de plume ou en éventails ; ses solutions dans l'alcool, la benzine ou le chloroforme la laissent déposer en cristaux tabulaires, bien formés. L'eau bouillante la dissout en petite proportion ; dans les solvants ordinaires elle est moins soluble que la métadinitrobenzine, et plus soluble que le dérivé para. Elle fond à 117-118° et se sublime à une température plus élevée en belles lamelles groupées en feuilles de fougères.

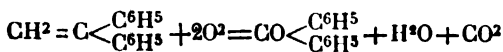
Cette nouvelle dinitrobenzine appartient à la série *ortho*, car l'étain et l'acide chlorhydrique la convertissent en *orthophénylène-diamine*, possédant toutes les propriétés de la base de Griess. La réduction par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque en solution alcoolique est moins nette ; une faible proportion seulement de la dinitrobenzine se transforme en nitraniline ; la majeure partie fournit un composé sulfuré cristallisable non encore étudié. La nitraniline obtenue fond à 71° et les auteurs se sont assurés que la nitraniline préparée par l'action de l'ammoniaque sur la bromonitrobenzine fusible à 38° (t. XVII, p. 355) fond également à 71° et non à 66°, lorsqu'elle est tout à fait pure.

**Combinaisons de la chloraldéhyde avec les hydrocarbures aromatiques ; par M. E. HEPP (1).**

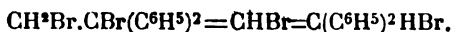
*Monochloraldéhyde et benzine.* — L'auteur a montré (t. XXI, p. 504) que la combinaison  $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$  donne par l'action de la chaleur du stilbène, et non le diphenyléthylène. La transposition moléculaire est sans doute due à l'action de la chaleur ; en effet si on soumet le diphenylchloréthane à l'action de la potasse alcoolique, on lui enlève de même  $\text{HCl}$  et l'on donne naissance au *diphenyléthylène*  $\text{CH}^2 = \text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ . Ce carbure est une huile très-réfringente, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant et bouillant à 277°. Il est soluble dans l'alcool et dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1409.

l'éther. Les agents oxydants (acide chromique) le transforment en benzophénone.



L'acide azotique donne un dérivé nitré, qui n'a pas été étudié. L'acide sulfurique le dissout en donnant un acide sulfoconjugué. Dirigé à travers un tube chauffé au rouge, il donne un charbon brillant et un liquide présentant à la fois l'odeur de la benzine et du diphényle, mais il ne se forme pas de stilbène. Le diphényléthylène absorbe le brome, mais on n'a pu isoler le produit d'addition, car celui-ci dégage bientôt des torrents d'acide bromhydrique et il se produit du diphénylbrométhylène.



Le diphénylbrométhylène forme des prismes volumineux, fusibles à 50° et distillant au-dessus de 300°, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone. Il ne se combine pas au brome et n'est que difficilement attaqué par l'acide chromique.

Le diphényléthylène n'est pas attaqué par l'iode, mais facilement par le chlore en donnant principalement le diphényldichloréthylène déjà décrit par M. Baeyer. Le diphényléthylène peut fixer de l'hydrogène. Si on le chauffe à 180° avec  $\text{IH}$  et du phosphore rouge, on obtient un produit qui n'absorbe plus le brome et qui constitue sans doute du diphényléthane.

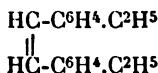
Le diphényléthylène est accompagné dans sa préparation d'un carbure solide à point d'ébullition élevé, de même composition et qui constitue sans doute un polymère. Ce carbone cristallise dans l'éther en lamelles brillantes, fusibles à 190°, peu soluble dans l'alcool.

*Chloraldéhyde et toluène.* — Cette combinaison donne le diméthylstilbène (t. XXI, p. 513), dans les conditions où la combinaison benzinique donne le stilbène ; le *dicrésyléthylène* (1) s'obtient comme le diphényléthylène.

(1) L'auteur donne à ce corps le nom de *ditolyléthylène* désignant comme on a l'habitude de le faire en Allemagne le reste du toluène  $\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$  par le mot *tolyle*. C'est à notre avis une nomenclature vicieuse, puisque le terme *tolyle* est employé depuis longtemps pour désigner le radical de l'alcool tolylique  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} \right.$ , au même titre que *benzyle* représente le radical de l'alcool benzylique. Le mot *crésyle*, au contraire, est dérivé du mot cré-

Le *ditolyle*- ou *dicrésyléthylène* est une huile dense, très-réfringente, bouillant à 304-305°. Il absorbe une molécule de brome, mais le produit d'addition perd aussitôt HBr et l'on obtient le *dicrésylbrométhylène* qui se solidifie beaucoup plus difficilement que le composé phényle. Traité par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate, le dicrésyléthylène donne la *dicrésylacétone*  $\text{CO} (\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3)^2$ , récemment décrite par MM. Fischer et Weiler (t. XXIII, p. 361 et 367).

*Chloraldéhyde et éthylbenzine*.—Cette combinaison conduit au *diéthylstilbène* (48 grammes d'éther bichloré et 70 grammes d'éthylbenzine ont donné 12 gr. 5 de diéthylstilbène). Ce composé



forme des lamelles nacrées incolores et inodores, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à l'ébullition, solubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Il fond à 134°5 et distille sans décomposition à une température élevée. Il absorbe le brome en donnant à la fois des produits d'addition et de substitution. Traité par l'acide azotique de 1,4 de densité, au réfrigérant ascendant, il se transforme, après quelques jours d'ébullition, en acide téréphthalique. Celui-ci est accompagné d'un corps nitré dont on le débarrasse par un traitement à l'étain et à l'acide chlorhydrique.

*Chloraldéhyde et xylène*.—Cette combinaison conduit au tétraméthylstilbène comme la combinaison benzinique conduit au stilbène.

Le *tétraméthylstilbène*  $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2 \\ || \\ \text{HC}-\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2 \end{array}$  forme des lamelles cris-

tallines fusibles à 105-106°, distillables sans décomposition et présentant la solubilité du diéthylstilbène. Il se combine au brome en donnant de petites aiguilles brillantes peu solubles dans l'éther.

Le tétraméthylstilbène est accompagné d'un carbure liquide, bouillant à 335°, qui constitue évidemment un isomère. Le brome s'y combine, mais en donnant finalement un produit de substitution. Le paraxylène produit ce carbure huileux en plus grande

sol ou crésylol, comme phényle dérive de phénol. Il nous semble donc préférable de substituer ici, et dans les cas analogues, le mot *crésyle* au mot *tolyle*.  
(Rédaction.)

quantité, en même temps qu'un peu d'un autre tétraméthylstilbène fusible à 157°. L'un et l'autre doivent renfermer les groupes  $\text{CH}^3$  dans la position *para*.

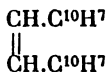
L'acide azotique concentré transforme le tétraméthylstilbène en acide xilylique fusible à 122°.

*Chloraldéhyde et mesitylène.* — Le produit de la distillation, obtenu en très-petite quantité, est une huile à point d'ébullition élevé et qui constitue sans doute l'*hexaméthylisostilbène*  $\text{CH}^2 = \text{C}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^3]^2$ . Le brome se combine à ce carbure; après quelques temps, il se dégage  $\text{HBr}$  et il se produit une huile qui cristallise à la longue en prismes très-fusibles.

**CHLORALDÉHYDE ET CHLOROBENZINE.** La combinaison a lieu plus difficilement qu'avec la benzine. Le produit soumis à la distillation donne une huile bouillant à 280-285°, probablement le *dichlorodiphényléthylène*  $\text{CH}^2 = \text{C}(\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl})^2$ . Le sodium attaque très-facilement ce composé; le brome s'y combine difficilement. Son oxydation ne fournit pas d'acide, ce qui caractérise les isostilbènes.

*Chloraldéhyde et naphthaline.* — Le produit de la distillation sèche du dinaphtyle-chloréthane est une huile bouillant au-dessus de 360°, se combinant au brome avec dégagement de  $\text{HBr}$  et donnant par l'oxydation un acide qui n'a pas été étudié.

L'auteur pense que le carbure formé renferme.



**Combinaison du chloral crotonique avec la benzine;**  
par M. E. HEPP (1).

On ajoute peu à peu, en agitant, un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant à un mélange de 4 grammes de benzine et de 5 grammes d'hydrate de chloral crotonique jusqu'à ce que le volume de ce mélange ait triplé. Après un jour de repos, on verse le produit dans l'eau, et on le lave à l'eau chaude pour enlever l'excès du chloral, puis on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Le produit obtenu renferme  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^3.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ . L'auteur le nomme *diphényle-trichloroquartène*. Ce corps cristallise

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1420.

en grands prismes incolores fusibles à 80°; la distillation le décompose. Il se dissout à 25° dans 2 grammes d'éther et dans 48 grammes d'alcool. Les cristaux appartiennent au type clinorhombique; faces observées,  $p$ ,  $m$ ,  $h^1$ . Incl. des axes = 120°8'.

*Dinitro diphenyle trichloroquartène.* — Obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant. Petites tables jaunâtres peu solubles dans le sulfure de carbone et dans l'alcool froid, assez solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

*Acide diphenyle-trichloroquartène-disulfureux.* — Obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant et chaud. Le sel de baryum est amorphe et est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse. Il renferme  $C^{16}H^{14}Cl^3S^2O^6Ba$ .

**Sur les combinaisons phosphorées aromatiques;**  
par MM. A. MICHAELIS et J. ANANOFF (1).

**ACIDE PHOSPHÉNYLEUX. CONSTITUTION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.** — L'acide phosphényleux  $C^6H^5PH^2O^2$  se produit par l'action de l'eau sur le chlorure de phosphényle. On verse ce dernier peu à peu dans l'eau, on fait bouillir et on filtre. L'acide, qui fond à 70°, se sépare sous forme huileuse, mais il ne tarde pas à cristalliser. Il est immédiatement pur. C'est un acide peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à l'ébullition; 100 p. d'eau en dissolvent 7p,23 à 14° et 211p,4 à 100°; il est très-soluble dans l'alcool. L'acide fondu se concrète à 66°. La chaleur le décompose d'après l'équation



Cette décomposition commence à 170° et est très-active à 250°.

L'acide phosphényleux présente les réactions fondamentales de l'acide phosphoreux. Il transforme le bichlorure de mercure en calomel, réduit le nitrate d'argent et l'acide sulfureux. C'est un acide monobasique quoique renfermant  $H^2$ .

*Phosphénylite de potassium*  $C^6H^5PO^3KH + 2H^2O$ . Il cristallise sur l'acide sulfurique en aiguilles déliquescentes.

*Sel d'ammonium*  $C^6H^5PO^3HAzH^4$ . Tables rhombiques déliquescentes.

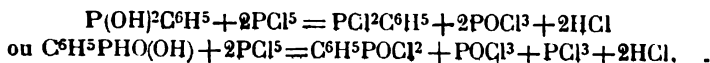
*Le sel de calcium*  $(C^6H^5PO^3H)^2Ca$  forme une masse feuilletée, confusément cristalline. Le sel de baryum, qui renferme  $4H^2O$ ,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1622,

forme des cristaux rhomboïdaux très-nets. Le sel de plomb s'obtient par double décomposition et se dépose en aiguilles. Le sel ferrique ( $C^6H^5PO^3H$ ) $Fe^3$  est un précipité amorphe blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

L'acide phosphoreux est envisagé soit comme  $P(OH)^3$ , soit comme de l'acide phosphorique dans lequel un groupe hydroxyle est remplacé par de l'hydrogène  $POH(OH)^2$ ; cette dernière formule rend compte de la bibasicité de l'acide phosphoreux. De même l'acide phosphényleux peut être envisagé comme renfermant  $P(OH)^2C^6H^5$  ou  $C^6H^5PHO(OH)$ .

M. Geuther, dans l'espoir de décider entre les deux formules de l'acide phosphoreux, avait fait agir le pentachlorure de phosphore sur cet acide et avait obtenu  $PCl^3$  et  $POCl^3$ ; mais cette réaction ne peut conduire à aucune conclusion, car il n'est pas possible de décider si le trichlorure est fourni par l'acide phosphoreux ou s'il constitue un résidu du pentachlorure. La même réaction effectuée avec l'acide phosphényleux doit au contraire conduire à un résultat net, car on doit avoir l'une des deux réactions :



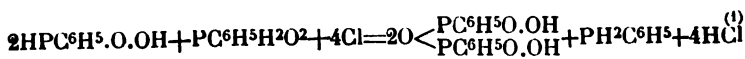
La réaction est très-vive et s'accomplit suivant la seconde équation, et il y a production de  $PCl^3$  et d'oxychlorure de phosphényle donnant par l'action de l'eau de l'acide phosphénylique fusible à  $158^\circ$  (1) et non de l'acide phosphényleux.

On pourrait objecter que le chlorure phosphénylique et  $POCl^3$  réagissent l'un sur l'autre pour donner l'oxychlorure de phosphényle et  $PCl^3$ , mais l'expérience directe ne confirme pas cette objection. On peut donc conclure de cette expérience que l'acide phosphénylique est  $C^6H^5PO(OH)H$  et par suite que l'acide phosphoreux doit s'écrire  $PO.H.(OH)^2$ .

L'acide phosphényleux contenant un atome d'hydrogène uni au phosphore, on pouvait espérer remplacer cet hydrogène par du chlore. Néanmoins le résultat a été différent. La réaction du chlore est énergique et produit de l'acide phosphénylique, de la phénylphosphine en partie détruite par le chlore en excès et de l'acide chlorhydrique.

Les auteurs représentent cette réaction par l'équation

(1) L'acide phosphénylique fond à  $158^\circ$  et non à  $18^\circ$  comme l'auteur l'avait indiqué par suite d'une erreur typographique (Voy. t. XIII, p. 317).



Les auteurs annoncent avoir obtenu la *diéthylphénylphosphine* ( $\text{C}^2\text{H}^5$ )<sub>2</sub> $\text{C}^6\text{H}^5\text{P}$  par l'action du zinc éthyle sur le chlorure de phosphényle, l'un et l'autre en dissolution dans la benzine. C'est un liquide incolore, bouillant à 216-220°, doué de propriétés basiques.

**Sur l'essence de moutarde phénylique chlorée et sur ses dérivés ;**  
par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOFF (2).

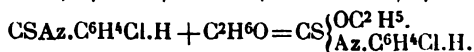
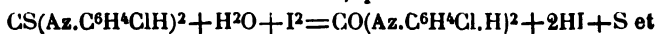
Une partie des corps étudiés par les auteurs ont déjà été décrits par M. Losanitsch (t. XVII, p. 364). Le point de départ est la chloraniline solide ordinaire ou parachloraniline.

*Parachlorophényle-sulfocarbamide*  $\text{CS}(\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{H})^2$ . Aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 166° (163° d'après Losanitsch).

*Essence parachloro-phénylique*  $\text{CS}.\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}$ . Le rendement par  $\text{P}^2\text{O}^5$  et la sulfocarbanilide est très-faible. Il vaut mieux avoir recours à la réaction de M. Hofmann et ajouter de l'iode à la solution alcoolique de sulfocarbanilide bichlorée



mais ici encore le rendement est loin d'être théorique, et il se produit des réactions secondaires, qui sont les suivantes :



Chronophényle-sulfuréthane.

Enfin il se produit beaucoup d'iodhydrate de chloraniline. On distille le produit de la réaction avec de l'eau, qui entraîne l'essence phénylique chlorée. On dissout celle-ci dans le sulfure de carbone pour éliminer un peu de sulfurée mélangée, puis on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. L'essence phénylique chlorée cristallise en longues aiguilles brillantes qui fondent à 45-47° (40° Losanitsch).

Le résidu de la distillation de ce corps avec l'eau est une masse résineuse qu'on fait bouillir avec de la soude. La liqueur alcaline, additionnée de HCl, fournit un précipité de *sulfuréthane chloro-*

(1) Cette équation n'est pas exacte; il y a 2H de trop dans le second membre.

(Rédaction).

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1489.

*phénylique*, cristallisable en aiguilles et fusible à 102°5. On l'obtient aussi directement par l'ébullition de l'essence chloro-phénylique avec de l'alcool. Elle régénère cette dernière par l'action de  $P_2O_5$ .

La partie résineuse insoluble dans la soude renferme un mélange de soufre et de dichlorophénylurée  $CO(AzC^6H^4Cl.H)^2$  cristallisable dans l'acide acétique en longues aiguilles insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique et volatil à 270°.

Enfin la solution alcoolique de la résine insoluble dans la soude renferme la *paratrìchlorophényle-guanidine*  $C^{19}H^{14}Cl^3Az^3$  cristallisable dans le sulfure de carbone en longues aiguilles facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée à 250° avec  $CS_2$ , elle se dédouble en sulfocarbonilide chlorée et essence phénylique chlorée.



Ses sels sont très-peu solubles. L'iodhydrate  $C^{19}H^{14}Cl^3Az^3.HI$  cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 255° en se décomposant, peu solubles dans  $CS_2$ , le chloroforme et l'éther. Le chlorhydrate, presque insoluble dans  $CS_2$ , se précipite en aiguilles par l'addition de  $HCl$  à la solution alcoolique de la guanidine trichlorophénylique. Le sulfate cristallise dans l'acide acétique en aiguilles.

L'essence *parachlorophénylique* traitée par de la poudre de cuivre donne un nitrile que la potasse transforme en acide *parachlorobenzoïque*.

**Sur les produits de réduction de l'acide nitrobenzoïque ;**  
par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a montré autrefois (*Bulletin*, t. II, p. 378, nouv. série) que l'acide nitrobenzoïque fournit un *acide azoxybenzoïque*  $C^{14}H^{10}Az^2O^5$  par l'action de la potasse alcoolique. Cet acide, qui est l'acide métazoxybenzoïque, n'est attaqué qu'après une ébullition prolongée avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction est un nouvel acide amidé ; une partie se dépose sous la forme d'un sel stanneux double, insoluble, une autre partie reste

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1609.



dissoute avec de l'acide amidobenzoïque. Pour isoler le nouvel acide, on décompose sa combinaison stanneuse par  $\text{H}^2\text{S}$ , on filtre, on évapore à sec, on reprend le résidu par  $\text{AzH}^3$  et on neutralise par l'acide acétique. Après vingt-quatre heures, le nouvel acide se concrète en une masse cristalline rougeâtre. Pour séparer l'acide amidobenzoïque qui l'accompagne, on l'épuise par l'eau bouillante, puis on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on le transforme de nouveau en sel ammoniacal qu'on décompose ensuite par l'acide acétique. Il cristallise en courtes aiguilles blanches, insolubles dans l'eau bouillante, très-peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Séché à  $150^\circ$ , il renferme  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$ ; séché à l'air, il renferme  $\frac{1}{3} \text{H}^2\text{O}$ .

Si on le chauffe à  $170^\circ$ , il fond et se transforme, sans perte de poids, en un autre composé, amorphe, qui se distingue par son insolubilité dans tous les dissolvants neutres.

*Sel d'argent*  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ag}^2 + \text{H}^2\text{O}$ . — Précipité amorphe devenant peu à peu cristallin. Il se déshydrate à  $150^\circ$ .

*Chlorhydrate*  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4, 2\text{HCl}$ . — Cristallise en prismes blancs assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Le chloroplatinate est en mamelons jaunes ou bien en tables ou en prismes rhombiques. Il est peu soluble dans l'eau froide, une ébullition prolongée l'altère. Il renferme,  $2\text{H}^2\text{O}$  qu'il perd à  $105^\circ$ .

Ce nouvel acide présente la composition, mais non les caractères, de l'acide hydrazobenzoïque de Strecker; leurs relations sont entre elles les mêmes qu'entre l'hydrazobenzol et la benzidine; en effet, de même que l'hydrazobenzol se transforme en benzidine par sa simple dissolution dans  $\text{HCl}$ , l'acide hydrazobenzoïque se convertit dans le nouvel acide amidé, qu'on peut envisager comme l'acide *métadiamidodiphénique*  $\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{AzH}^2)^2 \begin{Bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$  et dans le fait, il fournit de la benzidine  $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{AzH}^2)^2$  par la distillation avec la baryte.

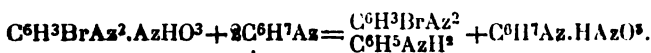
*Acide orthazoxybenzoïque*. — On l'obtient comme l'acide méta, en partant de l'acide orthonitrobenzoïque. Il cristallise en petits prismes rhomboïdaux blancs assez solubles dans l'alcool bouillant, très-peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, à peu près insolubles dans l'eau bouillante. Son *sel barytique*



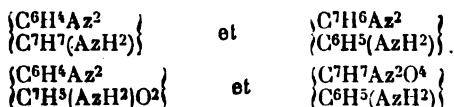
forme des cristaux aciculaires assez solubles dans l'eau froide. L'amalgame de sodium le transforme d'abord, en solution fortement alcaline, en *acide orthazobenzoïque*, puis en *acide ortho-hydrazobenzoïque*  $C^{14}H^{12}Az^2O^4$ . Il se précipite par l'addition d'acide acétique à la solution alcaline; on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles allongées ou en prismes microscopiques.

**Note sur les combinaisons diazo-amidées; par M. P. GRIESS (1).**

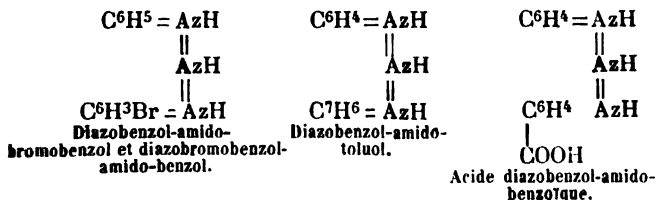
L'auteur a décrit autrefois sous les noms de diazobenzol-amidobromobenzol et de diazobromobenzol-amidobenzol des combinaisons  $C^{12}H^{10}BrAz^3$  obtenues, la première par la bromaniline et l'azotate de diazobenzol, la seconde par l'aniline et l'azotate de diazobromobenzol.



L'auteur s'est assuré que ces deux combinaisons sont identiques. Il s'est assuré de même de l'identité entre les combinaisons :



Ces combinaisons présentent respectivement les mêmes caractères et fournissent les mêmes produits de décomposition. Ainsi les deux dernières se convertissent, sous l'influence de HCl, en acides amidobenzoïque, oxybenzoïque et chlorobenzoïque, phénol, aniline et azote. Les combinaisons diazo-amidées peuvent être représentées par les formules de structure suivantes :



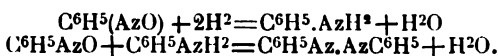
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1818.

Enfin l'auteur attribue au diazobenzol la formule  $C^6H^4 = Az \equiv Az$  qui renferme un azote pentatomique et un azote triatomique.

**Sur la nitrosobenzine et la nitrosonaphtaline ; par M. Ad. BAEYER (1).**

*Nitrosobenzine.* — Lorsqu'on mélange des solutions benzéniques de  $AzOBr$  et de mercure-phényle, molécule pour molécule, la liqueur se colore en vert et il se dépose des cristaux incolores, sans doute de bromure de mercure-phényle ; en même temps, il se produit une odeur de moutarde. A la distillation, il passe un liquide vert ; la substance verte n'a pas pu être isolée, une portion distillant avec la benzine et l'autre se décomposant.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, le liquide vert fournit de l'aniline. Traité par l'acétate d'aniline, il fournit de l'azobenzide. Les alcalis étendus ne modifient ni sa couleur ni son odeur. L'acide chlorhydrique le décompose en produisant une coloration jaune-rouge ; l'acide sulfurique, en donnant une coloration rouge violet foncé. Les réactions avec l'hydrogène naissant, et avec l'aniline indiquent avec une grande vraisemblance que le liquide vert renferme de la nitrosobenzine :



La formation de cette nitrosobenzine s'explique par l'équation :



La benzine qui sert de dissolvant, et qui n'est pas attaquée par  $AzOBr$ , ne joue aucun rôle, car le résultat est le même lorsqu'on emploie le chloroforme ou le sulfure de carbone comme dissolvant. Le chlorure de nitrosyle agit comme le bromure ; on peut prendre notamment la combinaison  $SnCl^4 + 2AzOCl$  qu'on obtient facilement en cristaux jaunes par l'action des vapeurs d'eau régale sur le chlorure stannique. Ce chlorure double est soluble sans décomposition dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

*Nitrosonaphtaline.* — On dissout à chaud du mercure-naphtyle dans 50 parties dans sulfure de carbone ; après refroidissement, on ajoute une solution de brome dans le sulfure de carbone, saturée à  $-20^\circ$  de bioxyde d'azote.



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1638.

La couleur brune de  $\text{AzOBr}$  passe immédiatement au vert brunâtre; après la distillation d'une partie de  $\text{CS}_2$ , il se sépare des cristaux en abondance, sans doute  $\text{Hg}(\text{C}^{10}\text{H}^7)\text{Br}$ . Les eaux-mères laissent ensuite, par l'évaporation, des mamelons jaunes, devenant rapidement rouge-brun, qu'on lave à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'alcool; pour purifier plus complètement le produit, il faut le dissoudre dans un peu de benzine bouillante et ajouter de la ligroïne à la solution jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien.

Le liquide filtré, abandonné à l'évaporation, laisse des cristaux mamelonnés jaunes, rougissant rapidement à l'air. Leur analyse, quoique n'ayant pas donné de résultats bien satisfaisants, permet cependant de conclure que le corps est la nitrosonaphtaline. Les cristaux fondent à  $84^\circ$  et se décomposent à  $134^\circ$  en dégageant du gaz. Ils se volatilisent avec la vapeur d'eau, en répandant une forte odeur, semblable à celle de la nitrosobenzine.

Traité par l'aniline, la nitrosonaphtaline donne une combinaison rouge. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur rouge cerise; les alcalis et les acides la décomposent à chaud. L'acide sulfurique colore en bleu sa solution dans le phénol.

---

#### Revue des brevets français.

103118. — *Extraction du sucre restant dans les bagasses de cannes.* — DUCHASSAING DE FONTBRESSIN, au Moule (Guadeloupe); 8 avril 1864.

Une chaîne sans fin recueille les bagasses au sortir du moulin à cannes et les distribue dans une série de vases cylindriques de 600 à 750 kilogrammes, pouvant être fermés et supporter une pression de 3 à 4 atmosphères. Ces vases portent un double fond percé de trous et, à leur partie inférieure, un robinet de vidange. Ils sont suspendus par leur milieu et peuvent basculer à volonté. Quand les vases sont pleins et la bagasse foulée on les ferme hermétiquement à la partie supérieure, on ouvre le robinet de vidange et l'on fait arriver par le couvercle un jet de vapeur; celle-ci traverse la bagasse et l'eau condensée s'écoule par le robinet. A ce premier jet de vapeur succède un courant d'eau bouillante, puis un nouveau jet de vapeur pour

épuiser la masse. Les eaux d'épuisement sont ensuite traitées comme le suc exprimé.

103133. — *Emploi simultané de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique comme moyen de destruction des insectes nuisibles qui vivent souterrainement aux dépens des plantes et spécialement du phylloxera.* — ROHART fils, repr. par Passé, 12, rue Nollet; 17 avril 1874.

L'auteur, après avoir rappelé un brevet antérieur, pris le 29 novembre 1873, entre dans quelques détails relatifs à l'emploi de l'hydrogène sulfuré pour exterminer le phylloxera. Le grand pouvoir absorbant du sol pour ce gaz, exigerait qu'on en employât des quantités considérables s'il fallait l'employer pur, mais comme il agit encore efficacement lorsqu'il est dilué, l'auteur propose d'employer un mélange d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique, ce dernier gaz exerçant également une action délétère sur le parasite. Pour obtenir ce mélange gazeux, on fait agir un acide minéral de commerce sur un mélange de carbonate et de sulfure de calcium. Le dégagement de gaz a lieu soit au sein du sol, soit dans un appareil mobile à l'aide duquel on distribue le mélange gazeux autour des racines.

103156. — *Traitement des glands et des fâines et appareils employés à cet usage.* — LIEBERT et DE BRUNO-AUSTIN, repr. par Thirion, 95, boulevard Baumarchais; 26 mars 1874 (brevet anglais).

Les graines décortiquées, enduites de caramel et d'extrait de café sont soumises à la toréfaction puis employées comme le café lui-même.

103159. — *Café dit « café des Indes, tonique et économique. »* — MAUREL, rue Riguepels, 22, à Toulouse; 12 mai 1874.

L'auteur ajoute des pois chiches grillés à des mélanges de café Moka, Bourbon et Martinique.

103176. — *Procédé « Niger » perfectionné pour la fabrication de l'acier directement du sable magnétique.* — BOSSÉ, repr. par le marquis de Strada d'Arosberg, 61, rue de Cherche-Midi; 28 avril 1874.

Le procédé spécifié dans le brevet consiste à fondre la matière ferrugineuse (minerais, copeaux, rognures, éponges de fer ou d'acier, sable magnétique) avec une matière charbonneuse (anthracite, plombagine, coke comprimé, etc.) dans des vases d'argile

réfractaire, dans un four à reverbère ou autre. Pour assurer l'uniformité de l'acier fondu, le carbone doit être soumis à une purification, lavage et calcination, pour le priver du soufre et du phosphore; le minerai devra être également exempt de ces principes; enfin la proportion de carbone à mélanger aux minerais est indiquée par l'analyse de l'un et de l'autre.

Les matières mélangées sont employées soit à l'état épars, soit, ce qui est préférable, en blocs comprimés. Cette compression fournit un contact plus intime; elle réduit la masse sous un plus petit volume et lui communique plus de conductibilité pour la chaleur. Pour obtenir cette compression, on imprègne le mélange avec du goudron de bois, d'une richesse connue en carbone, puis on le tasse dans un moule. Les blocs ainsi obtenus sont enduits d'une couche de plombagine délayée dans l'eau. Si l'on emploie le mélange épars, il faut de même le saupoudrer de plombagine. On recouvre le tout de verre cassé ou de crasses de fourneau, afin d'obtenir une couverture fondue parfaite empêchant la réoxydation du métal fondu. Le mélange suivant fournit un très-bon résultat.

|                |                                |
|----------------|--------------------------------|
| 50 kilogrammes | minerai.                       |
| 10             | — anthracite choisi.           |
| 3              | — goudron de bois.             |
| 2              | — oxyde de manganèse.          |
| 0,500 grammes  | fluatée de chaux.              |
| 0,050          | — plombagine comme revêtement. |

L'opération de la fusion dure de 4 à 6 heures.

103226. — *Appareil de chauffage mixte à l'air et à l'eau.* — LEMEUNIER, 19, rue du Puits-de-l'Ermite, Paris; 1<sup>er</sup> mai 1874.

103240. — *Application de l'électricité à la guérison de la maladie de la vigne et notamment à la destruction du phylloxera.* — BAZIN, repr. par Blétry frères, 6, rue des Filles du Calvaire; 1<sup>er</sup> mai 1874.

103246. — *Produit industriel dit liqueur de dattes.* — COLTELLONI, repr. par Casalonga, 19, rue des Halles, 18 avril 1874.

On jette dans un volume donné d'eau 50 % de dattes et l'on fait bouillir dans un appareil à distillation. On mélange le produit distillé avec 50 % d'alcool et l'on distille de nouveau, de préférence au bain-marie; enfin on ajoute au produit du sirop marquant 36°.

103247. — *Composition de mordant propre à la teinture, dit « mordant de chlorures neutralisés. »* — DELOBEL, Linselles (Nord), 16 mai 1874.

Ce mordant est préparé par le mélange de 1,000 p. de chlorure de potasse (eau de Labarraque), 250 p. de sel marin et 25 p. de gélatine, le tout dissous dans l'eau. Après 8 jours, on décante la liqueur clarifiée.

103248 et 103249. — *Composition acide propre à la teinture dite, « fixant des deux cœurs, » et « mordant dit des deux cœurs. »* — Par le même; 16 mai 1874.

Ces deux mordants s'obtiennent avec le précédent en y ajoutant de l'acide sulfurique, de l'essence de térébenthine et de l'alun.

103263. — *Application de la vapeur d'eau à la pression, à l'extraction du jus de la betterave à sucre et des autres végétaux similaires.* — RIVIÈRE, BUZIAN et JODKOWITZ, 6, rue des Beaux-Arts; 2 mai 1874.

103264. — *Genre de crayon remplaçant l'encre ainsi que la plume et servant aussi aux copies de lettres.* — ROHAUT et HUTINET, repr. par Le Blanc, 2, rue Sainte-Appoline; 1<sup>er</sup> mai 1874 et addition du 15 juillet.

Les auteurs ne spécifient leur procédé que dans l'addition du brevet, qui n'indique que l'usage de leurs crayons pour la copie de lettres. Pour obtenir ces crayons, ils mélangent 2 p. de couleur d'aniline soluble et 1 p. de plombagine pulvérisée, et après l'avoir humecté d'alcool, séché au bain-marie et pulvérisé, ils chauffent le mélange à 150° et le compriment à cette température dans des moules en métal. On peut aussi mettre le mélange dans du bois comme pour les autres crayons. La copie se fait en pressant sur l'original une feuille de papier humide.

103286. — *Divers procédés de désinfection.* — LE BOYDRE, repr. par Digeon, 13, rue de Marseille, à Paris, 6 mai 1874.

Pour désinfecter l'huile de foie de morue, le copahu, etc.; l'auteur y ajoute 10 % de chocolat, de café, thé, vins ou liqueurs. Il masque de même l'amertume du sulfate de quinine en y incorporant son poids de chocolat.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 JUIN 1875.

*Présidence de M. Riban.*

MM. JACQUEMART, professeur libre, boulevard Saint-Michel, n° 53, et PORTES, pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine, sont nommés membres résidants.

M. NAUDIN, chimiste chez M. Wedlès, à Clichy, est nommé membre non résidant.

M. WILLM dépose sur le bureau les premières épreuves, lettre A, des *Tables des matières du Bulletin*. Il prie les membres présents d'en prendre connaissance afin de se rendre compte du temps que nécessitera l'impression et la correction d'un travail aussi considérable.

M. LORIN envoie une note sur la préparation de l'acide formique.

M. STEIN envoie deux notes imprimées dont l'une traite de la préparation de la fonte ne renfermant pas de soufre ; dans l'autre il expose les avantages que présenterait le mètre-étalon construit en cristal de roche.

M. PRUNIER communique les résultats qu'il a obtenus en traitant l'éther isobutyliodhydrique par le chlore.

M. de Clermont rend compte des travaux récents de M. PONOMAREFF sur le persulfocyanogène. L'auteur a fait voir précédemment que l'ammoniaque à 150° transforme le persulfocyanogène en sulfocyanate de mélamine. C'est là le terme ultime de l'action de l'ammoniaque sur le persulfocyanogène. En ne dépassant pas la température de 100°, il y a déjà réaction et production de corps intermédiaires entre le persulfocyanogène et la mélamine. Les corps qui se forment sont la thiamméline  $C^3Az^5H^5S$  et l'acide thiomélanurique  $C^3Az^4H^4S^2$ . Le premier de ces composés repré-



APR 8 1922

sente de l'amméline  $C^3Az^5H^5O$  dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre et se produit aux dépens des éléments du persulfocyanogène  $C^3Az^3S^3H$  par remplacement de deux atomes de soufre, par deux résidus  $AzH^2$ .

La thiamméline, qui est un corps cristallisé, donne avec le nitrate d'argent en présence de l'ammoniaque deux composés métalliques, la thiamméline mono-argentique  $C^3Az^5H^4AgS$  et la thiamméline diargentique  $C^3Az^5H^3Ag^2S$ .

La chaleur décompose la thiamméline en ammoniaque et en sulfhydrate d'ammoniaque. L'hydrate de potasse en fusion donne un mélange de cyanate et de sulfocyanate; l'acide chlorhydrique en tube scellé fournit de l'hydrogène sulfuré, du chlorure d'ammonium et de l'acide cyanurique. L'acide azotique à la température ordinaire forme de l'azotate d'amméline  $C^3Az^5H^5O.AzO^3H$ . Avec la potasse concentrée et bouillante, il se produit de l'hydrogène sulfuré et de l'amméline. La thiamméline chauffée à  $200^\circ$  en tube scellé avec de l'ammoniaque fournit de la mélamine  $C^3Az^6H^6$ .

M. DE CLERMONT fait connaître au nom de M. PONOMAREFF et au sien propre les résultats obtenus dans l'étude de l'acide persulfocyanique.

Cet acide, chauffé à  $100$  ou à  $120^\circ$  en tube scellé avec de l'ammoniaque en dissolution aqueuse, fournit du sulfure et du sulfocyanate d'ammonium sans qu'il ait été possible de constater la formation du cyanate d'ammonium. L'hydrate de potassium sec (1) et pur réagit énergiquement sur l'acide persulfocyanique même avant  $100^\circ$ ; le mélange se liquifie et il y a élévation notable de température. En achevant la réaction à une température plus élevée, on constate la formation de sulfure et de sulfocyanate de potassium sans traces de cyanate. L'absence de ce dernier composé fait penser aux auteurs que la formule attribuée par Glutz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, nouv. sér., t. LXXVIII, p. 50. 1870) à l'acide persulfocyanique:  $\begin{matrix} CS-AzH \\ AzH-CS \end{matrix} > S$ , n'est pas admissible, et que le soufre n'existe pas dans cet acide à l'état de sulfocarbonyle CS.

M. R.-D. SILVA fait une communication sur l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basse température. Dans le but de sépa-

(1) Pour une molécule d'acide persulfocyanique, on a pris deux molécules de potasse.

rer d'avec l'oxyde d'éthyle un hydrocarbure non saturé, bouillant à une basse température, l'auteur a fait passer, à travers le mélange maintenu à zéro et même au-dessous, un courant de gaz iodhydrique; ce gaz a été absorbé en très-grande quantité; le mélange ainsi traité, soumis à la distillation, a fourni une grande quantité d'un produit passant entre 70 et 80°, qui a été reconnu être de l'iodure d'éthyle.

Pour vérifier ce résultat de la réduction de l'oxyde d'éthyle à une si basse température, l'expérience a été répétée, dans les mêmes conditions, avec de l'oxyde d'éthyle seul (lavé et desséché sur le sodium). En laissant alors passer le gaz iodhydrique jusqu'à saturation, on obtint un liquide légèrement coloré, et une faible couche de solution aqueuse. Ce liquide lavé et desséché a distillé presque entièrement entre 70 et 75°.

M. RIBAN entretient la société de ses recherches sur les camphènes; il fait connaître la suite de ses travaux sur les chlorhydrates isomères  $C^{10}H^{16}HCl$ . Il termine sa communication par l'exposé de ses recherches sur la transformation du camphre des laurinées en camphènes, et réciproquement des camphènes en camphre.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un nouveau densimètre; par M. PAQUET, professeur de physique au collège de Saint-Dié.

Le densimètre suivant, que j'ai imaginé, permet d'obtenir plus simplement et surtout beaucoup plus rapidement que par l'aréomètre de Nicholson la densité des solides dont on peut avoir des fragments de faible volume. Les deux termes de la densité cherchée s'obtiennent pour ainsi dire à la suite de la simple immersion de l'instrument dans l'eau; son usage ne nécessite l'emploi ni de balance, ni de poids, et il est commode surtout dans les déterminations de minéraux, opérations dans lesquelles on a souvent besoin d'obtenir d'une manière expéditive la densité approximative de l'échantillon à déterminer.

Cet instrument a la forme d'un aréomètre de Baumé, à renfle-

ment en poire allongée, portant une tige (d'environ  $\frac{1}{2}$  centimètre carré de section et 15 centimètres de longueur) qui est surmontée d'un tube plus large fermé inférieurement et divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes ; le zéro est placé au niveau du 2<sup>e</sup> centimètre cube et l'instrument est lesté de telle sorte qu'il s'enfonce dans l'eau jusqu'à l'origine inférieure de la tige, lorsque le tube CD est rempli d'eau jusqu'au zéro du tube large et renferme par suite 2 centimètres cubes de ce liquide. La tige porte également une graduation dont le zéro est à l'origine inférieure et dont les autres divisions s'obtiennent ainsi : le densimètre devant servir pour des poids inférieurs à 6 grammes, par exemple, on met dans le tube supérieur, contenant déjà de l'eau jusqu'au zéro, un poids de 6 grammes ou bien on y ajoute 6 centimètres cubes d'eau ; il s'enfoncera jusqu'à une certaine hauteur où on inscrit 60 ; on partage la distance de zéro à 60 en 60 parties égales (si le tube est calibré) et chacune correspond à 1 décigramme ; on prolonge les divisions au-dessus s'il y a lieu.

Pour déterminer une densité avec cet instrument, on verse dans le tube large 2 centimètres cubes d'eau ; elle s'élève jusqu'au zéro ; on le plonge dans l'eau ; il affleure au zéro. On introduit le corps dans le tube supérieur, ce qui force le niveau du liquide contenu dans ce tube à s'élever jusqu'à la division 3, par exemple ; le volume du corps est donc 3 centimètres cubes. L'instrument s'enfonce dans l'eau jusqu'à une certaine division de la tige, 55 par exemple : le poids ajouté est 55 décigrammes ou 5<sup>re</sup>5. La densité est donc  $\frac{5.5}{3}$ .

Ce densimètre peut aussi servir pour les densités des liquides ; on opère alors à peu près comme avec celui de Rousseau.

Saint-Dié, 26 mai 1875.

**Sur quelques combinaisons du niobium ; par M. Birger  
SANTESSON (1).**

*Hydrate niobique* a)  $4\text{H}^2\text{O}_3, \text{Nb}^2\text{O}_5$ . — Il a été préparé par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par l'ammoniaque de l'hydrate obtenu par la fusion de l'acide avec du bisulfate potassique et traitement de la masse fondue par l'eau. C'est

*Om nagra af metallen Niobiums foereningar*, Upsala, 1875. — Corresp. de M. Cleve.

un précipité floconneux, jaunâtre; séché à 100°, il a donné :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 91,96; 91,59;  $\text{H}^2\text{O}$ , 8,04; 8,41; au lieu de 91,78; 8,22.

b)  $7\text{H}^2\text{O}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ . — Il a été obtenu par la précipitation d'une solution bouillante de niobate *sodique* par l'acide sulfurique étendu. Le précipité, blanc et très-divisé, a donné, après dessiccation à 100° : Trouvé :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 86,21; 86,00;  $\text{H}^2\text{O}$ , 13,79, 14,00; au lieu de 86,45; 13,55.

*Niobate de potassium* a)  $\text{K}^2\text{O}, 2\text{Nb}^2\text{O}^5 + 5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu par la fusion d'équivalents égaux d'acide niobique et de carbonate potassique. La masse, fondue et refroidie, présente un aspect cristallin; traitée par l'eau, elle laisse le niobate insoluble. Après expression, il a donné à l'analyse :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 73,52;  $\text{K}^2\text{O}$ , 12,81;  $\text{H}^2\text{O}$ , 13,21; au lieu de 73,53; 12,89; 13,58.

b)  $2\text{K}^2\text{O}, \text{Nb}^2\text{O}^5 + 11\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été préparé par la fusion du sel précédent avec un grand excès de carbonate potassique; traitement de la masse fondue par l'eau, et expression du résidu insoluble. Trouvé :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 40,90; 41,01;  $\text{K}^2\text{O}$ , 28,55; 28,84;  $\text{H}^2\text{O}$ , 30,18; 30,17; au lieu de 40,98; 28,75 et 30,27.

*Niobate de sodium* a) —  $\text{Na}^2\text{O}, \text{Nb}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu par l'ébullition de l'acide niobique avec une solution d'hydrate *sodique*. Le résidu, séparé de la solution alcaline, a été dissous dans l'eau; la solution filtrée laisse déposer, après quelque temps, le sel en petits cristaux. Trouvé :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 61,58;  $\text{Na}^2\text{O}$ , 14,41;  $\text{H}^2\text{O}$ , 23,54; au lieu de 61,19; 14,16 et 24,65.

b)  $2\text{Na}^2\text{O}, 3\text{Nb}^2\text{O}^5 + 9\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu par la fusion de l'acide niobique avec l'hydrate *sodique*, et traitement de la masse fondue par l'eau bouillante, qui laisse ce sel insoluble. Trouvé :  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 73,81; 73,66;  $\text{Na}^2\text{O}$ , 11,49; 11,23;  $\text{H}^2\text{O}$ , 14,66; 14,34; au lieu de 73,76; 11,38 et 14,86.

*Fluoniobate de zinc*  $\left. \begin{matrix} \text{Zn}^5 \\ \text{H}^5 \end{matrix} \right\} \text{Fl}^{30}\text{Nb}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu par la dissolution d'équivalents égaux de carbonate de zinc et d'acide niobique dans l'acide fluorhydrique concentré. Il cristallise par l'évaporation en prismes allongés à 6 pans, très-bien formés. Il dégage à l'air de l'acide fluorhydrique; il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose.

|         | Trouvé |       | Calculé |
|---------|--------|-------|---------|
| Nb..... | 16,70  | 16,64 | 16,73   |
| Zn..... | 19,21  | 19,37 | 19,28   |
| Fl..... |        | 32,54 | 33,80   |

*Fluoniobate de cadmium*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cd}^5 \\ \text{H}^5 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{30}\text{Nb}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu comme le sel de zinc. Il cristallise en prismes allongés et transparents qui deviennent bientôt opaques en perdant de l'acide fluorhydrique. Il est insoluble dans l'eau.

|              | Trouvé |       | Calculé |
|--------------|--------|-------|---------|
| Nb.....      | 14,67  | 14,63 | 14,68   |
| Cd....       | 29,24  | 29,46 | 29,16   |
| Fl.....      | —      | 28,88 | 29,67   |
| Perte à 110° | 28,64  | 28,60 |         |

*Fluoniobate de manganèse*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Mn}^5 \\ \text{H}^5 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{30}\text{Nb}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu comme les précédents et cristallise en grands prismes allongés, à 6 pans, d'une couleur rosée ; il perd l'acide de fluorhydrique à l'air.

|              | Trouvé |       | Calculé. |
|--------------|--------|-------|----------|
| Nb.....      | 17,18  | 17,33 | 17,23    |
| Mn.....      | 16,84  | 16,57 | 16,81    |
| Perte à 110° | 29,79  | 30,00 | 30,81    |

*Fluoniobate de cobalt*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Co}^5 \\ \text{H}^5 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{30}\text{Nb}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ . — Cristaux prismatiques d'un rouge sombre. Trouvé : Nb, 17,12 ; Co, 18,12 ; au lieu de 17,03 et 17,82. Perte à 125°, 29,66.

*Fluoniobate de nickel* a)  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Ni}^5 \\ \text{H}^5 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{30}\text{Nb}^3 + 28\text{H}^2\text{O}$ . — Prismes courts et aplatis, d'un vert foncé. Trouvé : Nb, 17,17 et Ni, 17,35 ; au lieu de 17,03 et 17,82.

b)  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Ni}^3 \\ \text{H}^4 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{20}\text{Nb}^2 + 19\text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel a été obtenu par la dissolution d'équivalents égaux d'acide niobique et de carbonate de nickel dans l'acide fluorhydrique. Il cristallise en aiguilles minces, d'une couleur verdâtre. Il perd de l'acide fluorhydrique à l'air ; il est insoluble dans l'eau et est décomposé par l'eau bouillante.

L'eau-mère de ce sel laisse déposer le sel précédent.

|              | Trouvé |       | Calculé |
|--------------|--------|-------|---------|
| Nb.....      | 17,25  | 17,44 | 17,23   |
| Ni.....      | 16,22  | 16,01 | 16,22   |
| Perte à 150° | 27,81  | 27,72 | 31,35   |

*Fluoniobate de fer*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{Fe}^3 \\ \text{H}^4 \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl}^{20}\text{Nb}^2 + 19\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu

par la dissolution du fer métallique et d'une quantité équivalente d'acide niobique dans l'acide fluorhydrique. Prismes minces, d'un jaune verdâtre.

|                 | Trouvé | Calculé |
|-----------------|--------|---------|
| Nb.....         | 17,28  | 17,37   |
| Fe.....         | 15,92  | 15,53   |
| Perte à 110°... | 31,84  | 31,60   |

*Fluoniobate de cuivre*  $\text{Cu}^2\text{H}\left\{\text{Fl}^{10}\text{Nb} + 9\text{H}^2\text{O}\right.$  — Il forme des cristaux larges et aplatis, d'un bleu foncé. L'eau le décompose en donnant une poudre blanche.

|         |       | Trouvé | Calculé     |
|---------|-------|--------|-------------|
| Nb..... | 16,30 | 16,02  | 16,37       |
| Cu..... | 22,59 | 22,67  | 22,13       |
| Fe..... | —     | —      | 32,07 33,10 |

*Fluoniobate de mercure*  $\text{Hg}^3\text{Fl}^{11}\text{Nb} + 8\text{H}^2\text{O}$ . — Une solution de quantités égales d'acide niobique et d'oxyde mercurique dans l'acide fluorhydrique laisse déposer d'abord du fluorure mercurique, puis une masse blanche et finalement, lorsque la solution est concentrée, des masses sphériques, composées de cristaux prismatiques courts. L'eau décompose le sel et produit à froid un précipité jaune, à chaud une poudre blanche. Trouvé : Nb = 8,76 : Hg = 57,98 ; au lieu de 8,97 et 57,81.

Sur le rétène; par M. A.-G. EKSTRAND (1).

Dans la fabrication des produits de la distillation sèche du bois, on obtient un résidu qu'on emploie comme huile lubrifiante. Ce résidu est très-riche en rétène, qu'on extrait par l'expression de la masse refroidie. On obtient un produit grisâtre, savonneux, de l'odeur de la créosote et fondant à 84°-85°. On le lave plusieurs fois avec de l'éther, qui dissout les impuretés en se colorant en brun, et laisse le rétène blanc, fusible à 92°-93°. La solution éthérée contient beaucoup de rétène impur qui reste par l'évaporation. On dissout le rétène presque pur, qu'on a ainsi obtenu, dans l'alcool bouillant (de 85 %) et l'on décolore avec un peu de noir animal. Par le refroidissement de la solution filtrée, on obtient le rétène pur en lamelles micacées et blanches.

(1) *Retén och några dess derivat.*, Upsala, 1875. — Corresp. de M. Cleve.

L'hydrocarbure pur cristallise en lames blanches. Il fond à 98°,5, et se solidifie à 90° en une masse cristalline.

|             | Trouvé      |             | Calculé $C^{16}H^{18}$ |
|-------------|-------------|-------------|------------------------|
| Carbone.... | 92,18       | 92,16       | 92,30                  |
| Hydrogène.  | 7,73        | 7,63        | 7,70                   |
|             | <hr/> 99,91 | <hr/> 99,79 | <hr/> 100,00           |

La densité du rétène cristallisé est environ 1,13, et celle du rétène fondu et refroidi 1,08. Le rétène se dissout aisément dans l'alcool bouillant, peu dans l'alcool froid. 100 parties d'alcool bouillant (95 %) en dissolvent 69 parties ; 100 parties d'alcool froid, seulement 3 parties. L'acide acétique glacial le dissout aisément à chaud, mais la majeure partie cristallise par le refroidissement. Il se dissout avec facilité dans la ligroïne, le sulfure de carbone, la benzine et l'éther. Il est insoluble dans l'eau. Il n'a ni saveur, ni odeur. Il s'unit, à la température ordinaire, au chlore et au brome en formant des produits d'addition qui se décomposent à une température plus élevée en formant des produits de substitution.

L'acide azotique l'attaque très-peu à la température ordinaire, plus aisément à chaud. L'acide fumant le dissout aisément, même à froid, et la solution rouge laisse déposer un précipité jaune par l'addition de l'eau. La solution alcoolique ou acétique de ce corps abandonne, par l'évaporation, des masses résineuses.

L'acide sulfurique fumant donne avec le rétène, à la température ordinaire, un acide sulfoconjugué.

L'acide chromique donne, avec une solution acétique de rétène, plusieurs produits, parmi lesquels le *dioxyrétistène*  $C^{16}H^{14}O^2$  forme la partie principale.

Le rétène se combine avec la dinitranthraquinone, et le composé qu'on obtient par l'évaporation des solutions acétiques des deux corps cristallise en petites aiguilles d'un orange foncé.

Le *picrate de rétène*  $C^{18}H^{18}.C^6H^2(AzO^3)^3HO$  cristallise, d'une solution alcoolique, en aiguilles orangées et brillantes. Il fond à 123° et se dissout dans 5 parties d'alcool (à 95 %) bouillant et dans 44 parties d'alcool à 10°. L'eau et les solutions alcalines le décomposent. Il a donné 50,54 parties rétène et 49,46 d'acide picrique (dosé comme sel ammoniacal) au lieu de 50,23 et 49,83.

|         | Trouvé | Calculé |
|---------|--------|---------|
| C.....  | 61,96  | 62,20   |
| H.....  | 5,51   | 4,51    |
| Az..... | 8,95   | 9,07    |

*Hydruure de rétène.* — Le rétène, traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, ne paraît subir aucun changement. Lorsqu'on chauffe à 175° ou 200°, en tubes scellés, un mélange de rétène, d'acide iodhydrique (densité : 1,68) et de phosphore rouge, la majeure partie du rétène reste intacte, et il se produit un gaz inflammable, probablement des hydrocarbures de la série grasse.

*Dérivés chlorés.* — Lorsqu'on expose pendant un mois du rétène à l'action du chlore à la température ordinaire, on obtient une masse verdâtre, visqueuse et fumante ; traitée par l'alcool bouillant, elle fond sans se dissoudre. On a fait digérer le produit avec une solution alcoolique de potasse, on l'a lavé à l'eau et dissous dans l'éther. La solution étherée a donné par l'évaporation un sirop rouge, qui se charbonne à chaud en dégageant des vapeurs chlorhydriques. L'analyse a accusé 13,36 % de chlore ; la formule  $C^{18}H^{17}Cl$  exige 13,20.

Par l'action prolongée du chlore sur le rétène en fusion, on obtient une masse résineuse brunâtre, aisément soluble dans l'éther. Ce produit pourrait être un mélange de plusieurs dérivés chlorés. L'analyse y a accusé 28,7 % de chlore.

*Dérivés bromés.* — Par l'action des vapeurs de brome sur le rétène à la température ordinaire, on obtient un sirop rougeâtre et fumant.

On l'a traité par une solution alcoolique de potasse, et dissous le produit lavé dans l'éther. La solution étherée laisse par l'évaporation spontanée un sirop brunâtre. L'analyse a donné 34,4 à 34,6 % Br, ce qui ne correspond à aucune formule simple.

Lorsqu'on ajoute 2 mol. de brome à 1 mol. de rétène, en suspension dans l'eau, il se dégage de l'acide bromhydrique. On chauffe au bain-marie et on lave le produit avec une lessive chaude et étendue de potasse, puis avec de l'alcool pour enlever un excès de rétène. On obtient ainsi une masse grisâtre visqueuse, qu'on traite par une solution alcoolique de potasse. On lave le résidu à l'eau et à l'alcool et on le traite par l'éther. Celui-ci laisse une poudre cristalline blanche, qu'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone. C'est le *dibromorétène*  $C^{18}H^{16}Br^2$ . L'analyse a donné



54,91 % de carbone et 4,57 d'hydrogène ; la théorie exige 55,10 et 4,08 %.

Le dibromorétène cristallise en tables incolores, qui fondent à 180°. Il se dissout aisément dans le bisulfure de carbone et dans la ligroïne. Il est presque insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on traite le rétène par un excès de brome et qu'on chasse cet excès au bain-marie, on obtient une masse d'un blanc grisâtre, qu'on traite par une lessive bouillante de potasse, puis par l'éther. On dissout le résidu dans le sulfure de carbone ou dans la benzine. Par le refroidissement, on obtient de beaux prismes incolores de *tétrabromorétène*  $C^{18}H^{14}Br^4$ .

|             | Trouvé | Calculé |
|-------------|--------|---------|
| Carbone.... | 39,66  | 39,27   |
| Hydrogène.. | 2,61   | 2,55    |
| Brome.....  | 59,03  | 58,18   |

Le tétrabromorétène fond à 210°-212°, il est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, plus soluble dans la ligroïne et très-soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone bouillants. La majeure partie cristallise par le refroidissement des solutions.

- Si l'on chauffe en tubes scellés, au bain-marie, 1 mol. de rétène avec 5 mol. de brome, on obtient une masse grisâtre, qu'on traite par la potasse, l'eau et finalement par l'alcool. On fait bouillir le résidu avec de l'éther, qui laisse le tétrabromorétène décrit plus haut et dissout un autre corps, qui reste après l'évaporation de l'éther. On traite ce corps par une solution alcoolique de potasse, on lave le résidu avec de la ligroïne et on le dissout dans le sulfure de carbone. Par l'évaporation, il reste une masse résineuse contenant 58,80 % de brome et ayant la même composition que le tétra-bromorétène (calculé 58,18 %). C'est une modification isomérique, qui est peu soluble dans l'éther et dans la ligroïne, mais très-soluble dans le sulfure de carbone. Cet isomère dérive du *tétrabromure de dibromorétène*  $C^{18}H^{16}Br^6$  par l'action de la potasse alcoolique.

Ce tétrabromure dibromé est un corps amorphe et jaunâtre. L'analyse y a accusé 67,24 % Br au lieu de 67,41 qu'exige la formule.

*Dérivés sulfoconjugués.* — Lorsqu'on fait absorber à froid des vapeurs d'anhydride sulfurique par le rétène, celui-ci se colore

en vert, puis en noir. On ajoute de l'eau et on sature avec du carbonate de baryum. On obtient un sel brunâtre indistinctement cristallisé. L'analyse a donné 3,3 %  $H^2O$  et 29,09 Ba et la formule  $[C^{18}H^{15}(SO_3)^3]^2Ba^2 + 3H^2O$  exige 3,8  $H^2O$  et 29,2 Ba. L'acide formé est probablement un acide trisulfureux.

Le rétène se dissout lentement à froid dans un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant ; il se sépare après quelque temps une masse cristalline. On étend la solution avec de l'eau, et l'on sature par du carbonate de plomb. La solution, filtrée et évaporée, laisse déposer un sel plombique sous la forme d'aiguilles minces, ayant pour composition  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3Pb$ . Il reste dans l'eau-mère un autre sel plombique plus soluble, qu'on n'a pas analysé.

L'acide rétène-disulfureux  $C^{18}H^{16}(SO_3^2H)^2$  a été obtenu par le sel de plomb et l'hydrogène sulfuré. Il forme de petites aiguilles incolores. L'analyse de l'acide, séché à 160°-170°, a donné 15,25 % de soufre au lieu de 16,19. L'acide cristallisé semble contenir de l'eau de cristallisation ( $1/2$  mol. : trouvé 2,79 au lieu de 2,23). Il se dissout aisément dans l'eau. 100 parties d'eau froide en dissolvent 42 parties. Il est moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Chauffé à 270°, il se boursoufle et noircit en donnant un sublimé blanc et volumineux.

Le sel potassique  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3K^3$  cristallise en aiguilles aplaties très-solubles dans l'eau chaude ; 1 partie du sel exige à la température ordinaire 12 parties d'eau pour se dissoudre.

Le sel sodique  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3Na^3$  cristallise en aiguilles aplaties incolores.

Le sel barytique  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3Ba + H^2O$  est en aiguilles prismatiques, solubles dans 75 parties d'eau froide. Le sel séché à 100° a donné à 175° 3,58 %  $H^2O$  au lieu de 3,29 et le sel anhydre a donné 23,42 % Ba au lieu de 25,90.

Sel de calcium  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3Ca + 1\frac{1}{2}H^2O$ . — Tables incolores, plus solubles que le sel de baryum. Trouvé : 5,44  $H^2O$  et 8,46 Ca au lieu de 5,88 et 8,71.

Sel de magnésium, de zinc. — Aiguilles minces.

Le sel de cuivre est mince et ressemble au sel de magnésium.

Sel plombique  $C^{18}H^{16}(SO_3)^3Pb + H^2O$ . — Aiguilles plates, insolubles dans l'alcool, solubles dans 90 parties d'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

|         | Trouvé        | Calculé |
|---------|---------------|---------|
| C.....  | 36,82         | 36,06   |
| H.....  | 3,16          | 2,67    |
| Pb..... | 33,34 — 34,85 | 34,55   |
| S.....  | 11,88         | 10,69   |

*Action de l'oxyde de plomb sur les vapeurs de rétène.* — Lorsqu'on fait passer des vapeurs de rétène sur de l'oxyde de plomb chauffé dans un tube de verre, on obtient de l'eau, un peu de naphthaline et du rétène inaltéré.

*Action de l'acide chromique.* — Lorsqu'on mélange des solutions acétiques chaudes de rétène et d'acide chromique, il se manifeste une vive réaction. Après le refroidissement, la solution est remplie d'aiguilles cristallines. On étend d'eau et on lave le précipité. On le traite par une lessive de carbonate de sodium, qui dissout plusieurs produits et laisse une masse qu'on traite par de l'éther chaud. Celui-ci dissout une masse visqueuse, qui a donné à l'analyse 82,70 à 83,09 % C et 6,67 à 6,75 H et qu'on n'a pas examinée. Le résidu insoluble, qui forme le produit principal, est le *dioxyrétistène*  $C^{16}H^{14}O^2$ .

La solution de carbonate sodique, avec laquelle on a lavé le produit brut, a été concentrée. Après quelque temps, on obtient des écailles cristallines jaunes. On les dissout et on traite la solution par l'acide sulfurique étendu, qui produit un précipité blanc jaunâtre et floconneux. On le traite par l'alcool chaud, à 50 %, qui laisse insoluble une masse brune. La solution alcoolique abandonne par le refroidissement des écailles jaunâtres et brillantes.

L'eau-mère, qui a laissé déposer les premières écailles jaunes, a été saturée par de l'acide sulfurique. On a ainsi obtenu un précipité brun, qu'on a traité par une solution bouillante d'hydrate barytique. Celle-ci dissout une partie du produit en se colorant en jaune et donne, par l'addition d'acide chlorhydrique, des flocons blancs presque insolubles, qui cèdent à l'alcool à 50 % le corps cristallisant en écailles jaunâtres et brillantes. Ce corps a pour composition  $C^{16}H^{16}O^3$ .

Par une ébullition prolongée du résidu, avec une solution concentrée de baryte, dont on a extrait le corps  $C^{16}H^{16}O^3$ , on obtient une solution jaune brunâtre, dans laquelle l'acide chlorhydrique produit un précipité jaune, qu'on dissout dans l'alcool bouillant. On obtient par le refroidissement des aiguilles colorées, qui de-

viennent incolores après quelques cristallisations. Ce corps a pour composition  $C^{18}H^{17}O^2$ .

Par l'action de l'acide chromique sur le rétène, on a donc obtenu les dérivés suivants :

- 1° *Le dioxyrétistène*  $C^{16}H^{14}O^2$  ;
- 2° *Le corps*  $C^{16}H^{16}O^3$  ;
- 3° *Le corps*  $C^{18}H^{17}O^2$ .

*Le dioxyrétistène* cristallise de sa solution alcoolique bouillante en prismes aplatis d'un orange foncé. On en obtient environ 54 % du rétène employé. Le dioxyrétistène fond à 190° en un liquide rouge, qui se solidifie au-dessous du point de fusion en une masse radiée. Il est assez soluble dans la benzine, dans l'acide acétique et dans l'alcool bouillants. Les solutions abandonnent par le refroidissement le dioxyrétistène en cristaux bien formés ; 1000 parties d'alcool bouillant (95 %) dissolvent 22 à 23 parties de dioxyrétistène, et 1000 parties d'alcool froid seulement 1  $\frac{1}{2}$  partie.

Le dioxyrétistène se sublime en partie en aiguilles orangées, lorsqu'on le chauffe avec précaution. Le chlore ne l'attaque pas à froid ; mais, avec du brome, il dégage des vapeurs d'acide bromhydrique. L'acide azotique ordinaire le dissout à chaud et le dépose par le refroidissement ; l'acide fumant le dissout même à froid, en formant une solution rouge foncé, d'où l'eau précipite des masses floconneuses nitrées. L'acide sulfurique le dissout sans l'attaquer, car l'addition d'eau le précipite sans altération. Lorsqu'on chauffe la solution au bain-marie, il se dégage de l'acide sulfureux et l'on obtient par le refroidissement une masse gélatineuse rouge, qui, par l'ébullition avec l'eau, donne des flocons cristallins rouges. Par une ébullition prolongée avec une solution acétique d'acide chromique, on obtient des produits d'oxydation solubles dans une solution de carbonate de sodium. Une solution étendue de potasse ou de soude caustique n'altère pas le dioxyrétistène ; les solutions concentrées le transforment en une masse résineuse verdâtre. Par la fusion avec la potasse, on obtient une masse noire, qui donne avec l'eau une solution rouge. L'acide sulfurique produit dans la solution un précipité verdâtre. C'est un mélange de plusieurs corps, d'où l'éther extrait une masse rouge et visqueuse. Le résidu, insoluble dans l'éther, se dissout dans le sulfure de carbone ou la benzine avec une belle couleur bleue ou bleu verdâtre. Par l'évaporation des solutions, il se dépose des

aiguilles minces, qu'on a obtenues en trop petites quantités pour être analysées.

Le dioxyrétistène se dissout avec difficulté dans une solution de bisulfite sodique en formant une solution incolore. Par l'addition d'acide chlorhydrique, on obtient le dioxyrétistène inaltéré.

L'analyse du dioxyrétistène a donné :

|             | Trouvé |       | Calculé |
|-------------|--------|-------|---------|
| Carbone.... | 80,29  | 80,79 | 80,67   |
| Hydrogène.. | 6,14   | 6,20  | 5,88    |

*Dérivés bromés du dioxyrétistène.* — Le monobromorétistène a déjà été décrit par M. Wahlforss. L'auteur a obtenu pour 1 mol. de dioxyrétistène et 2 mol. de brome un produit qu'il a fait cristalliser dans l'acide acétique et qui forme de petits cristaux prismatiques rouges. Il fond à 234°-235°, il est peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le sulfure de carbone, plus soluble dans la benzine et dans l'acide acétique glacial. Une partie du produit exige pour sa dissolution environ 200 parties d'acide acétique bouillant et 1,350 parties d'acide froid. La composition correspond à la formule  $C^{40}H^{34}Br^{40}O^5$ .

|             | Calculé |       | Trouvé |       |
|-------------|---------|-------|--------|-------|
| Carbone.... | 52,69   | —     | 52,79  | —     |
| Hydrogène.. | 3,40    | —     | 3,65   | —     |
| Brome.....  | 35,12   | 35,40 | —      | 36,03 |

*Action de la baryte sur le dioxyrétistène.* — Le dioxyrétistène a été chauffé au rouge avec dix fois son poids d'hydrate barytique, privé de son eau de cristallisation. On obtient de l'eau, un gaz inflammable et une huile rouge qui se solidifie après quelque temps. On peut extraire de cette huile, par l'alcool bouillant, un corps cristallisant en longues aiguilles aplaties et incolores de la formule  $C^{22}H^{21}O$ .

|             | Trouvé |       | Calculé |
|-------------|--------|-------|---------|
| Carbone.... | 86,92  | 87,98 | 87,70   |
| Hydrogène.  | 7,03   | 7,18  | 6,98    |

Ce corps est insoluble dans une solution de carbonate de sodium et il fond à 89°-90°.

L'huile qui a fourni ce corps a été distillée et on a, après quelques nouvelles distillations, obtenu une huile distillant entre 215° et 220°. Ce produit est un hydrocarbure ayant pour composition  $C^{31}H^{22}$ .

|             | Trouvé |       | Calculé |
|-------------|--------|-------|---------|
| Carbone.... | 90,95  | 91,20 | 91,97   |
| Hydrogène.  | 8,35   | 8,42  | 8,03    |

**Action des corps réducteurs sur le dioxyrétistène.**— Lorsqu'on traite une solution alcoolique de dioxyrétistène par l'acide sulfureux, il ne subit aucun changement, mais si on le chauffe avec de la poudre de zinc et une solution de potasse, une partie se dissout et la solution laisse déposer par l'addition d'acide chlorhydrique un précipité vert, qui se colore en jaune à l'air et dont la solution étherée dépose du dioxyrétistène. Il semble qu'il s'est formé une hydroquinone qui s'oxyde rapidement.

**Action de la poudre de zinc sur le dioxyrétistène.**— Lorsqu'on distille du dioxyrétistène avec dix fois son poids de poudre de zinc, on obtient une huile jaune et un corps cristallisé. Par l'extraction du produit par l'alcool chaud, on obtient des cristaux de rétène et il reste une huile rouge-brunâtre qui, après quelque temps, laisse déposer des écailles blanches qu'on a isolées par pression dans du papier et purifiées par cristallisation dans l'alcool.

Ce corps est un hydrocarbure fondant à 56°-57°. Il ne paraît pas se combiner avec l'acide picrique.

L'analyse a donné :

|                | Trouvé | Calculé $C^{16}H^{14}$ |
|----------------|--------|------------------------|
| Carbone.....   | 92,36  | 92,30                  |
| Hydrogène..... | 7,57   | 7,70                   |

Cet hydrocarbure est probablement le *dibenzyle*, et on l'obtient seulement en quantités minimes. L'auteur conclut que l'hydrocarbure obtenu par M. Wahlforss et appelé *rétistène* est seulement un mélange de rétène et de dibenzyle.

**Le corps  $C^{16}H^{16}O^3$**  (voy. page 61) cristallise en écailles incolores et brillantes, il fond à 139°. Il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique glacial, même à la température ordinaire. Il est peu soluble dans l'eau et cristallise par le refroidissement de la solution bouillante en minces écailles. La solution possède une réaction acide.

L'analyse a donné :

|             | Trouvé |       | Calculé |
|-------------|--------|-------|---------|
| Carbone.... | 75,10  | 75,06 | 75,00   |
| Hydrogène.  | 6,42   | 6,24  | 6,25    |

C'est un acide qui forme des sels bien définis.

Le sel de sodium  $C^{16}H^{16}O^3Na$  cristallise en écailles jaunes et brillantes.

|             | Trouvé |      | Calculé |
|-------------|--------|------|---------|
| Carbone.... | —      | —    | 69,54   |
| Hydrogène.. | —      | —    | 5,78    |
| Sodium..... | 7,64   | 7,60 | —       |
|             |        |      | 8,27    |

Le sel de potassium ressemble au précédent.

Le sel de baryum  $(C^{16}H^{15}O^3)^2Ba$  cristallise en grandes lames incolores, moins solubles que le sel sodique. Trouvé 21,21 % Ba au lieu de 21,17.

Le sel de sodium donne, avec le *chlorure ferrique*, au bout d'un certain temps, de petites aiguilles; avec l'*acétate de plomb*, un précipité volumineux qui prend, après quelque temps, un aspect cristallin; avec l'*azotate d'argent*, des prismes microscopiques radiés.

Le corps  $C^{18}H^{17}O^2$  fond à  $222^\circ$  et se sublime à une température plus élevée. Il est aisément soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique glacial; il est moins soluble dans l'alcool que l'acide précédent. C'est un acide monobasique.

Son analyse a donné :

|             | Trouvé |       | Calculé |
|-------------|--------|-------|---------|
| Carbone.... | 81,36  | 80,72 | 81,51   |
| Hydrogène.. | 6,40   | 6,52  | 6,41    |

Le sel de sodium  $C^{18}H^{16}O^2Na$  est assez soluble et cristallise en grandes lames d'un jaune brunâtre.

|             | Trouvé |      | Calculé |
|-------------|--------|------|---------|
| Carbone.... | 74,94  | —    | 75,26   |
| Hydrogène.. | 5,53   | —    | 5,57    |
| Sodium..... | —      | 8,07 | 8,01    |

La solution du sel de sodium produit avec la solution de plomb et d'argent des précipités amorphes. Le sel de baryum forme de petites écailles brillantes.

**Sur la synthèse des camphres par l'oxydation des camphènes ;**  
par M. BERTHELOT.

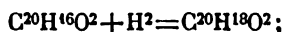
Voici bien des années que j'ai désigné et réalisé la suite méthodique des transformations par lesquelles l'essence de téré-

benthine est changée en un camphre isomérique avec le camphre des Laurinées. En indiquant ce sujet d'études à M. Riban, il y a quelque temps, je n'avais pas cru que l'opinion des chimistes eût besoin d'être fixée sur la réalité des faits que j'ai énoncés.

Rappelons en peu de mots l'état de la question. La relation entre la formule de l'essence de térébenthine,  $C^{20}H^{16}$ , et celle du camphre,  $C^{20}H^{16}O^2$ , a été précisée tout d'abord par M. Dumas, le jour où il a établi la composition de ces deux corps dans son remarquable Mémoire sur les huiles essentielles (1832). Mais la relation des formules ne résout pas le problème des métamorphoses et celui-ci était plus compliqué que l'état de la science ne permettait de le soupçonner à cette époque. En effet, le camphogène ne préexiste pas dans l'essence de térébenthine, ni même dans le monochlorhydrate solide de térébenthène, comme je l'ai reconnu depuis. Il s'agissait donc de changer deux fois l'état isomérique propre de l'essence de térébenthine par deux opérations successives, pour parvenir enfin à cet arrangement définitif, caractérisé par la permanence de l'état moléculaire à travers les combinaisons, et par cette constitution spéciale qui appartient aux composés camphéniques proprement dits (1).

Après avoir reconnu les difficultés du problème dans une longue série de recherches sur les essences, recherches poursuivies depuis 1850, je l'ai résolu par la chaîne méthodique des réactions que voici (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 265, 1858) :

1° Synthèse du camphre de Bornéo au moyen du camphre ordinaire,



2° Découverte de la fonction alcoolique du camphre de Bornéo et formation de ses éthers (2) ; le camphre devient dès lors l'aldéhyde de cet alcool ;

3° Formation en particulier de son éther chlorhydrique,  $C^{20}H^{16}HCl$ , qui offre la composition, l'aspect et la plupart des propriétés du monochlorhydrate cristallisé du térébenthène ;

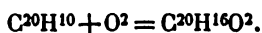
(1) Voir ma *Leçon sur l'isomérisie*, professée devant la Société chimique en 1863, p. 241, 253.

(2) Pelouze, qui avait formé le camphre en sens inverse (1840) par l'oxydation du camphre de Bornéo, refusait nettement au camphre de Bornéo tout caractère d'alcool (*Comptes rendus*, t. XI, p. 367) ; Gerhardt, dans son grand *Traité* (t. III, p. 690, 1854), assimile le camphre de Bornéo à l'aldéhyde de l'acide campholique,  $C^{20}H^{18}O^4$ .



4° Transformation de ce monochlorhydrate et de ses isomères, par des actions systématiquement ménagées, en carbures cristallisés, auxquels je réservai le nom de *camphènes*, à cause de leur état physique et de leur constitution chimique, analogues au camphre ordinaire (1). Ces carbures peuvent être unis à l'acide chlorhydrique, puis régénérés de leurs chlorhydrates avec toutes leurs propriétés primitives, y compris le pouvoir rotatoire, qui est la plus délicate ;

5° Synthèse enfin du camphre par l'oxydation du camphène :



Telle était la suite de mes expériences ; telle est aussi la suite de celles que M. Riban vient de publier (page 8), et qui les confirment point par point, non sans y ajouter certains faits nouveaux.

Arrêtons-nous à la synthèse du camphre. Cette synthèse, réalisée dès 1858 par le moyen du noir de platine, était pénible et d'un faible rendement ; aussi l'annonçai-je d'abord avec quelque réserve, et elle a été citée sous cette forme dans les principaux traités, dictionnaires et ouvrages de chimie publiés jusqu'en 1870.

Mais, en 1869, je trouvai un autre procédé d'oxydation, fondé sur l'emploi de l'acide chromique pur, qui me permit d'isoler, en plus grande quantité et dans un plus grand état de pureté, le camphre fourni par l'oxydation des camphènes. Je pus en vérifier les principales propriétés physiques (cristallisation, odeur et aspect tout spéciaux, sublimation lente dès la température ordinaire, avec formation de ces petits cristaux nets et brillants que chacun connaît ; volatilisation qui s'opère brusquement et avec ébullition un peu au-dessus de 200° ; point de fusion voisin de 180°, etc.) et caractères chimiques (présence de l'oxygène et absence du chlore parmi les éléments du corps ; résistance complète à une action de courte durée exercée par les agents oxydants, tels que l'acide nitrique, l'acide chromique, et même par la plupart des réactifs chimiques ; résistance complète à 100° à l'action prolongée de la potasse et à celle de l'acide chlorhydrique fu-

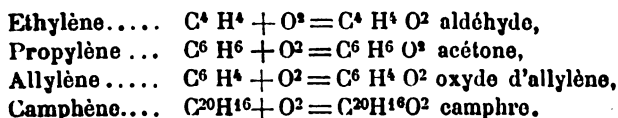
(1) *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 267, 1858 ; t. LV, p. 496 et 544, 1862. *Leçon sur l'isomérisie*, etc., p. 241. — *Théorie de la série camphénique* (*Bulletin de la Société chimique*), t. XI, p. 194, 198, 1869.

mant, etc., etc.); propriétés qui sont les unes et les autres trop fortement caractérisées pour permettre de confondre le camphre avec aucune autre substance, surtout si l'on tient compte de son origine.

Enfin je répétais mes expériences de synthèse sur les trois camphènes que je possédais : camphène inactif, térécamphène et austru-camphène.

Tout doute ayant disparu pour moi, j'annonçai désormais, dans mes publications ultérieures, la transformation du camphène en camphre par le nouvel agent, d'une manière absolue et sans reproduire les réserves originelles (*Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 428, 1870 ; t. XXIII, p. 214, 1871 ; *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 1094, à l'occasion des carbonyles, 1874, etc.).

La démonstration était d'autant plus nette, que la nouvelle méthode est générale (1) et s'applique à l'oxydation directe d'un grand nombre de carbures d'hydrogène, tels que l'éthylène, le propylène, l'allylène, etc., tous carbures que la méthode permet de changer en aldéhydes et en corps congénères :



Voilà l'état de mes publications sur la question, et les dernières, encore toutes récentes, me donnaient le droit de me réserver la suite de cette recherche, lorsque, détourné par d'autres études, je signalai moi-même à M. Riban l'intérêt qu'il y aurait à soumettre à un nouvel examen les camphres obtenus par l'oxydation des camphènes, de façon à en fixer plus nettement la préparation et les propriétés individuelles, le pouvoir rotatoire en particulier.

C'est ce travail que M. Riban vient d'exécuter avec beaucoup de soin et de succès sur le camphre qui dérive du térécamphène. Après l'avoir préparé par un procédé (bichromate de potasse et acide sulfurique) plus régulier peut-être, mais qui ne diffère pas en principe de celui que j'avais publié (acide chromique), après

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 374, avril 1869. — *Annales de Chimie et de Physique*, locis citatis.

avoir obtenu le camphre même que j'avais annoncé, avec les propriétés générales et la formule que je lui avais attribuées, il en a développé la connaissance par des observations originales.

Dans le cours de ses laborieuses recherches sur l'isotérébenthène, sur le camphre de Bornéo, sur les camphènes, bref sur toute la série de l'essence de térébenthine et de ses dérivés, M. Riban est arrivé à bien des résultats nouveaux et intéressants ; mais, s'il s'agissait « d'établir la part qui revient à chacun, » ne pourrait-on pas se demander comment ces études développées et minutieuses auraient été possibles, sans les travaux d'ensemble qui ont défini les relations expérimentales de formation et de métamorphoses entre tous ces composés, alors surtout que les conseils des auteurs de ces travaux, souvent invoqués, n'ont jamais fait défaut ?

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

### CHIMIE MINÉRALE.

**Sur les affinités relatives dans les combinaisons halogénées des métaux ; par M. Fr. GRAMP (1).**

On admet universellement que le chlore déplace le brome et l'iode de toutes leurs combinaisons métalliques, et que le brome déplace de même l'iode ; qu'au contraire les affinités sont renversées dans les combinaisons oxygénées des halogènes. L'auteur a fait un certain nombre d'expériences pour vérifier la généralité de ces relations.

Du *chlorure mercurique* fut chauffé à 250° en tubes scellés avec de l'*iode pur* et de l'eau. Le tube s'était rempli après 6 heures de longues aiguilles rouges d'iodure mercurique, la solution contenait du chlorure d'iode. Cette décomposition est représentée par l'équation :  $\text{HgCl}_2 + 2\text{I}_2 = \text{HgI}_2 + 2\text{ICl}$ .

Le brome décompose de même partiellement le chlorure mercurique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1721.

Le *bromure mercurique*, par contre, n'est pas décomposé par l'iode à 250°.

L'acide iodhydrique fumant transforme complètement en iodure le chlorure et le bromure mercuriques, à la température ordinaire.

L'iodure mercurique, au contraire, ne subit pas la moindre décomposition par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique ou bromhydrique fumants.

Le *chlorure mercurique* se transforme par l'action de  $\text{HI}$  fumant d'abord en iodure rouge, puis en iodure mercurique vert.

Les combinaisons halogénées des autres métaux se comportent différemment. Ainsi l'iodure de baryum est complètement décomposée par  $\text{HCl}$  fumant; tout l'iode distille à l'état d'acide iodhydrique. Cette réaction, appliquée à l'iodure de zinc, facile à obtenir par union directe, offrira sans doute un procédé facile de préparation de l'acide iodhydrique fumant.

L'action des haloïdes libres sur les solutions des métaux précieux est digne de remarque. L'iode agit lentement à froid sur les chlorures d'or, de platine et de palladium. Ce dernier donne l'iodure noir insoluble. Le chlorure d'or fournit de grandes lames jaunes d'iodure  $\text{AuI}$ . Le chlorure platinique est seulement réduit à l'état de chlorure platineux.



Si l'on chauffe à 100° du *trichlorure d'arsenic* avec de l'iode sec, il se sépare après refroidissement des cristaux rouges constituant sans doute une combinaison de  $\text{AsCl}_3$  et de  $\text{ICl}$ . Le *pentachlorure d'antimoine* donne dans les mêmes circonstances des cristaux noirs renfermant de l'antimoine, du chlore et de l'iode.

Ces expériences montrent que l'affinité relative des halogènes dépend de la nature du métal combiné et est loin d'être absolue comme on le croyait.

**Action de l'acide chlorhydrique sur les alliages de plomb et d'antimoine; par M. H. de PLANITZ (1).**

Les alliages employés, contenant 1/2, 1, 2, 5, 10 et 20 % d'antimoine, étaient en petites plaques parfaitement égales, afin d'offrir la même surface à l'acide chlorhydrique. Dans une série d'ex-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1864.

périences les plaques étaient totalement immergées ; dans une autre une partie de la plaque subissait le contact de l'air. Aussitôt après l'immersion dans l'acide, il se produisit un dégagement de gaz, très-lent pour le plomb pur et d'autant plus actif pour les alliages que ceux-ci renfermaient plus d'antimoine ; dans les plus riches en antimoine le dégagement se manifesta surtout après 2 à 3 jours.

Après un contact de 8 à 15 jours, les plaques, qui avaient augmenté de volume, portaient une entaille sur chaque arête ; à la longue, il se détachait des quatre petites faces de la plaque quatre fragments prismatiques (après 3 semaines pour l'alliage à 20 % Sb) ; en même temps l'épaisseur des plaques était fortement augmentée (quatre à cinq fois pour certaines plaques) et leur aspect complètement modifié ; la surface était recouverte d'écailles de chlorure de plomb ; après un temps plus long, les plaques se partageaient en deux (8 jours après la séparation des petits prismes) et devinrent très-friables. Pour les alliages à 1 ou 1/2 % d'antimoine ces phénomènes sont très-longs à se produire et après 3 mois les petits prismes avaient seulement commencé à se des-siner.

**Préparation de cristaux de cadmium ; par M. H. KÄMMERER (1).**

La distillation du cadmium dans un courant d'hydrogène fournit facilement des cristaux isolés. Ces cristaux paraissent appartenir au système régulier: octaèdres, dodécaèdres et formes plus complexes. L'opération peut se faire avec 5 à 10 grammes de cadmium, dans un tube de verre peu fusible de 40 centimètres de long, traversé par un courant rapide d'hydrogène.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la dicyanodiamidine ; par H. E. BAUMANN (2).**

Haag a montré que la dicyanodiamide pouvait fixer une molécule d'eau sous l'influence des acides étendus et donner ainsi une

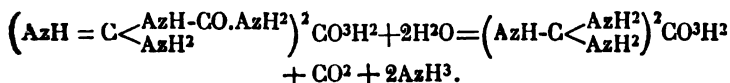
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1724. — Ces soi-disant cristaux ont déjà été signalés plusieurs fois pour le cadmium et pour le zinc. Ce sont des groupements très-compiqués et non des cristaux simples. Il n'est pas prouvé qu'ils appartiennent au type cubique. Voir *Rép. de chimie pure*, t. I, p. 534.

C. F.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1766.

base puissante, la dicyanodiamidine (1), dont il a décrit plusieurs sels. L'auteur a réalisé la synthèse de cette base par l'action de l'urée fondue sur la guanidine (t. XXII, p. 165). A cet effet, on chauffe vers 160° de 2 à 2 1/2 parties d'urée sèche avec 1 gramme de carbonate de guanidine. Quand le dégagement d'ammoniaque est calmé, on laisse refroidir, on dissout dans l'eau et on précipite la base par le sulfate de cuivre et la soude. Il ne reste plus qu'à décomposer la combinaison cuivrique par l'hydrogène sulfuré.

*Carbonate de dicyanodiamidine.* — Pour isoler la dicyanodiamidine, Haag avait décomposé le sulfate par le carbonate barytique et avait obtenu des cristaux présentant la composition  $C^2H^6Az^4O + H^2O$ ; mais l'affinité de la dicyanodiamidine pour l'acide carbonique lui a échappé. La solution obtenue par la décomposition du sulfate par  $CO^3Ba$  renferme le carbonate de dicyanodiamidine. Si l'on évapore cette solution au bain-marie, on obtient un résidu épais qui laisse déposer des cristaux durs et brillants par l'addition d'alcool; ces cristaux sont d'autant plus abondants que l'évaporation s'est prolongée plus longtemps. Mais cette évaporation n'a pas lieu sans qu'il y ait dégagement d'ammoniaque, et ce dégagement est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique, ce qui avait échappé à Haag. Les cristaux précipités par l'alcool sont, non l'hydrate de dicyanodiamidine, mais du carbonate de guanidine, présentant la même composition et résultant de la décomposition du carbonate de dicyanodiamidine.



Cette décomposition se fait déjà spontanément à froid, mais plus lentement; le carbonate de guanidine se sépare dans ce cas en cristaux volumineux du système quadratique.

*Bicarbonate de dicyanodiamidine.* — Ce sel, très-peu soluble, se produit lorsqu'on traite la solution de carbonate neutre par un courant de gaz carbonique. On lave le dépôt cristallin à l'alcool et on le sèche sur l'acide sulfurique; examiné au microscope ce dépôt présente la forme d'aiguilles concentriques. Sa composition est exprimée par la formule  $C^2H^6Az^4O \cdot H^2CO^3$ . Ce sel est stable à l'air sec, mais l'eau l'altère à une température peu élevée. Il exige 150 parties d'eau à 18° pour se dissoudre. Il commence

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 315.

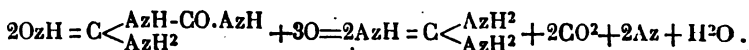
à s'altérer à 50°; vers 60 ou 65° il fond, et à 100° il perd environ 32 % de son poids, puis plus rien jusque vers 160°. Le résidu est formé de carbonate neutre de dicyanodiamidine et de carbonate de guanidine.

Traité par un peu d'eau à 60° le bicarbonate se dissout en dégageant  $\text{CO}_2$  et il se transforme totalement en carbonate de guanidine.

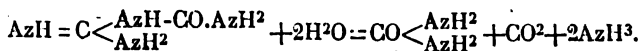
*Dicyanodiamidine libre.*—On l'obtient facilement par l'action de l'oxyde d'argent sur le chlorhydrate; la solution est très-alcaline et avide d'acide carbonique. Evaporée sur l'acide sulfurique à consistance sirupeuse, elle fournit des cristaux semblables à l'urée et qui paraissent être la base pure; on n'a pu les isoler pour l'analyse. Ils sont solubles dans l'alcool; l'addition d'éther à la solution alcoolique produit un précipité cristallin. La solution aqueuse donne un précipité gélatineux violet avec le sulfate de cuivre et des précipités amorphes avec les sels mercurique et d'argent.

Le chlorhydrate supporte une température de 160° sans s'altérer. Chauffé plus fort, il fournit une base amorphe.

*Oxydation de la dicyanodiamidine.*— Cette oxydation, déterminée par l'action du chlorate potassique sur la solution chlorhydrique étendue, donne naissance à de la guanidine.



*Transformation en urée.*— Lorsqu'on décompose le carbonate ou le sulfate de dicyanodiamidine par un excès de baryte et qu'on évapore la liqueur filtrée au bain-marie, elle se trouble et dégage de l'ammoniaque. Le résidu renferme de l'urée.



#### Sur la condensation d'acétones supérieures;

par M. O. JACOBSEN (1).

Si les acétones supérieures ont la propriété de condenser trois fois leur molécule en perdant en même temps 3 mol. d'eau, comme le fait l'acétone ordinaire lorsqu'elle fournit le mésitylène, la perte d'eau peut avoir lieu de deux manières : ou bien elle se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1430.

fait seulement aux dépens du groupe  $\text{CH}^3$ , et dans ce cas les acétones contenant un groupe méthyle uni directement au groupe carbonyle seraient seules capables de se condenser, ou bien la perte d'eau peut avoir lieu aux dépens d'un groupe  $\text{CH}^3$ , et alors la propriété de subir une condensation triple serait beaucoup plus générale.

L'auteur a entrepris des recherches pour élucider ces questions et il publie aujourd'hui les résultats qu'il a obtenus dans la condensation d'un mélange d'acétone ordinaire (diméthylacétone) et d'éthylacétyle (méthyléthylacétone)  $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-CH}^3$ ; cette dernière avait été préparée par distillation fractionnée des produits supérieurs de l'acétone brute.

On mélange avec précaution 300 cc. de méthyléthylacétone encore légèrement impure, 1200 cc. d'acétone ordinaire et 700 cc. d'acide sulfurique concentré, et l'on distille après 24 heures et après y avoir ajouté du sable; on obtient ainsi du mésitylène et trois carbures d'hydrogène supérieurs, qu'on distille sur du sodium et qu'on débarrasse de la plus grande partie du mésitylène en agitant le mélange à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique qui dissout facilement ce dernier. On soumet ensuite la partie insoluble à un grand nombre de distillations fractionnées. On parvient ainsi à isoler :

1° Un hydrocarbure  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$  passant de  $180$  à  $182^\circ$  et possédant à  $20^\circ$  la densité 0,8644; un froid de  $-10^\circ$  ne le solidifie pas. L'acide azotique étendu le convertit en acide mésitylénique  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3\text{CO}^2\text{H}$  fusible à  $164\text{-}166^\circ$ . Ce corps constitue donc une *diméthyléthyle-benzine*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3\text{C}^2\text{H}^5$  symétrique (1.3.5). L'acide sulfurique ordinaire ne le dissout que lentement; avec un mélange légèrement chauffé d'acides sulfuriques ordinaire et fumant, on obtient un acide sulfoconjugué cristallisant en longues aiguilles incolores, dont le sel de baryum peu soluble se dépose par l'évaporation lente à la surface de la solution sous la forme d'une couche composée de lamelles nacrées. Ce sel est anhydre et renferme  $(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3)^3\text{Ba}$ . Lorsqu'on introduit la diméthyléthyle-benzine dans du brome employé en excès et refroidi, on obtient un dérivé tribromé, cristallisant en longues aiguilles fines, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à  $218^\circ$  et distillant au-dessous de  $360^\circ$  sans subir une décomposition sensible. Le dérivé trinitré, préparé par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique sur le carbure d'hydrogène, est en longues ai-



guilles dures, incolores, fusibles à 238°, à peine solubles dans l'alcool froid; chauffé brusquement il détone, tandis qu'il se sublime lorsqu'on élève graduellement la température.

La diméthyléthyle-benzine a pris naissance par la condensation de deux mol. d'acétone et d'une mol. de méthyléthylacétone.

2° Un hydrocarbure  $C^{11}H^{16}$ , bouillant à 198-200° et possédant à 20° la densité de 0,8790; c'est la *méthyl-diéthyle-benzine*  $C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)^2$ , qui, par oxydation avec l'acide azotique, fournit l'acide uvitique et une petite quantité d'un acide volatil avec les vapeurs aqueuses, fusible vers 145-148°.

Le dérivé tribromé de ce carbure d'hydrogène cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles fusibles à 206°, peu solubles dans l'alcool froid. La méthyl-diéthyle-benzine dérive de la condensation d'une mol. d'acétone et de deux mol. de méthyléthylacétone.

3° Un hydrocarbure  $C^{12}H^{18}$  bouillant à 217-220°, qui constitue très-probablement la *triéthyle-benzine*  $C^6H^3(C^2H^5)^3$ . Cette substance ne se forme qu'en petite quantité et l'auteur n'a pas obtenu de meilleur rendement en traitant la méthyléthylacétone seule par l'acide sulfurique. Les acides que la triéthyle-benzine donne par l'oxydation avec l'acide nitrique étendu n'ont pu être préparés à l'état de pureté, vu la faible quantité de matière que l'auteur avait à sa disposition. Par oxydation de l'hydrocarbure avec l'acide chromique, il se forme de l'acide trimésique.

La triéthyle-benzine chauffée avec de l'acide sulfurique se carbonise en grande partie; l'acide sulfoconjugué qui prend naissance en même temps forme un sel de baryum peu soluble dans l'eau.

#### Sur le sulfocyanate de phényle; par M. O. BILLETER (1).

M. Hofmann a fait voir que les sulfocyanates alcooliques se partagent en deux groupes. Dans les uns (essences de moutarde ou isosulfocyanates), le radical alcoolique R est lié à l'azote du groupe CAzS, tandis que les autres, qui constituent les sulfocyanates proprement dits, renferment le radical R uni au soufre.

Parmi les combinaisons aromatiques, on ne connaît que celles



Essences de moutarde. Sulfocyanates.

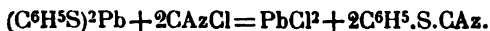
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1753.

qui correspondent à l'essence de moutarde. L'auteur a cherché en conséquence à obtenir le sulfocyanate de phényle. Pour cela il a fait agir l'acide sulfocyanhydrique sur le sulfate de diazobenzol en solution aqueuse concentrée.



Le mélange chauffé d'abord doucement fut ensuite distillé. Il passe avec la vapeur d'eau un liquide jaune distillant après dessiccation à 225-230° et identique avec le produit ci-dessous. Le rendement est très-faible.

Ce produit s'obtient plus facilement lorsqu'on fait passer un courant de chlorure de cyanogène dans du phényle-mercaptide de plomb en suspension dans l'alcool et soustrait à l'action de l'air. Le chlorure de cyanogène est absorbé avec élévation de température. L'addition d'alcool à la solution alcoolique en précipite le sulfocyanate de phényle. Celui-ci est formé d'après l'équation



Le sulfocyanate de phényle rectifié est une huile incolore, qui jaunit à la longue. Densité à 17°5 = 1,155. Point d'ébullition à 706<sup>mm</sup> (corrigé) = 231°.

Chauffé à 200° avec HCl concentré, il se dédouble en sulfhydrate de phényle,  $\text{CO}^2$  et  $\text{AzH}^3$ ; l'isosulfocyanate ou essence de moutarde phénylique fournit dans ce cas du chlorhydrate d'aniline,  $\text{H}^2\text{S}$  et  $\text{CO}^2$ .

Traité par KHS en solution alcoolique, il se transforme en sulfhydrate de phényle et sulfocyanate de potassium.

Le sulfocyanate de phényle ne prend pas naissance, ou tout au plus en quantité très-faible, par l'action du sulfoyanate de potassium sur le phénylsulfite de sodium.

Sur la tétraphényle-mélaniline; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Lorsqu'on chauffe la mélaniline, ou diphenyle-guanidine à 170°, on obtient, avec production d'aniline et d'ammoniaque, une masse résineuse cassante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'auteur avait autrefois assigné à ce produit la formule  $\text{C}^{27}\text{H}^{25}\text{Az}^7$ . Il a obtenu plus tard une base plus fusible que la mélaniline, mais de même composition, par la désulfuration de sulfocarbanilide en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1736.

présence d'ammoniaque. Suivant MM. Weith et Schroeder, ces deux mélanilines sont identiques (t. XXIII, p. 80). En répétant plusieurs fois les déterminations du point de fusion, pour contrôler l'assertion de ces savants, l'auteur a observé une fois la formation du produit résineux signalé plus haut, et qui, au bout de quelques semaines, s'était converti en une matière cristalline. Ces phénomènes ont conduit l'auteur à étudier de plus près l'action de la chaleur sur la diphényle-guanidine. La transformation de la matière résineuse en cristaux peut être provoquée par une série de dissolutions dans l'alcool et de précipitations par l'eau. Par recristallisation dans l'alcool, le produit cristallin se présente en aiguilles feutrées peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau, et fusibles à  $217^{\circ}$ . Ces cristaux ont pour composition  $C^{27}H^{22}Az^6$ , formule confirmée par l'analyse du chlorhydrate et du chloroplatinate. On peut envisager ce corps comme une mélamine tétraphénylée  $C^3H^2(C^6H^5)^4Az^6$ .

Le chlorhydrate  $C^{27}H^{22}Az^6HCl$  s'obtient par dissolution dans HCl concentré, addition d'alcool à chaud et refroidissement. Il forme de beaux prismes blancs, allongés et rhomboïdaux. Le chloroplatinate forme un amas d'aiguilles rhombiques enchevêtrées. L'azotate, très-peu soluble, se dépose par refroidissement en fines aiguilles.

La triphényle-mélamine est dédoublée par l'acide chlorhydrique bouillant en ammoniaque et cyanurate de phényle. La tétraphényle-mélamine devrait donner en outre de l'aniline; mais ce dédoublement n'a pas lieu, même en tubes scellés.

L'auteur a préparé la *dicrésyle-guanidine* par la désulfuration de la sulfocarbotoïde (dicrésyle-sulfurée), en présence de  $AzH^3$ . Elle cristallise en fines aiguilles fusibles à  $168^{\circ}$ , et est certainement identique à celle que M. Wilson a obtenue par l'action du chlorure de cyanogène sur la toluidine solide. La chaleur la transforme en une masse résineuse devenant peu à peu cristalline et constituant sans doute alors la tétracrésyle-mélamine



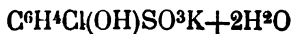
Le chlorhydrate de cette dernière base, presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, cristallise en fines aiguilles concentriques.

**Sur les relations entre les benzines et les phénols substitués ;  
par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).**

Les auteurs ont transformé les trois benzines chloronitrées isomériques  $C^6H^4Cl.AzO^2$  par réduction en chloranilines, celles-ci par l'acide azoteux en chlorophénols, lesquels enfin ont été convertis par le perchlorure de phosphore en dichlorobenzines.

I. *Para-série*.— La para-chloronitrobenzine fusible à  $83^\circ$  fournit par réduction la parachloraniline  $C^6H^4Cl.AzH^2$ , fusible à  $69-70^\circ$  et bouillant à  $230-231^\circ$  (toute la colonne mercurielle dans la vapeur) ; le sulfate de cette base se distingue par sa faible solubilité dans l'eau ; 100 p. d'eau à  $12^\circ,5$ , dissolvent 6,75 parties du nitrate. Les sels sont assez stables et ne se dédoublent que lentement par l'eau bouillante.

La para-chloraniline a été transformée en sulfate de parachlorodiazobenzol, qui, décomposé par l'eau bouillante, a donné le para-chlorophénol  $C^6H^4Cl.OH$  fusible à  $37^\circ$  et bouillant à  $217^\circ$  ; il est identique avec le chlorophénol de Dubois. L'éther méthylique de ce phénol est encore liquide à  $-18^\circ$  et bout à  $198-202^\circ$  ; l'éther éthylique fond à  $21^\circ$  et bout à  $210-212^\circ$ . Ces deux derniers produits sont probablement identiques avec les substances que M Henry a obtenues dans l'action du perchlorure de phosphore sur le méthyle- ou l'éthyle-phénol (Voy. ce *Recueil*, t. XIII, p. 441). Le parachlorophénol fournit avec l'acide azotique étendu le nitrochlorophénol fusible à  $+86^\circ,5$  ; avec l'acide sulfurique, on obtient un acide sulfoconjugué, dont le sel de potassium



forme des cristaux en fer de lance et correspond au sel de l'acide  $\alpha$  de MM. Petersen et Baehr-Predari. Le para-chlorophénol chauffé avec le perchlorure de phosphore engendre la paradichlorobenzine  $C^6H^4Cl^2$ , fusible à  $53^\circ$  et bouillant à  $172^\circ$ .

Enfin l'acide iodhydrique convertit le sulfate de parachlorodiazobenzol en parachloro-iodobenzine  $C^6H^4ClI$ , cristallisant dans l'alcool en grandes lames d'un blanc éclatant, fusibles à  $56-57^\circ$  et bouillant à  $226-227^\circ$ .

II. *Ortho-série*.— La chloronitrobenzine fusible à  $+15^\circ$  et bouillant à  $243^\circ$ , découverte par M. Jungfleisch, appartient à cette série.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1395.

Les auteurs n'ont pas préparé ce corps à l'état de pureté, mais ils ont réduit directement par l'étain et l'acide chlorhydrique la chloronitrobenzine liquide brute, telle qu'on l'obtient comme produit accessoire dans la préparation de la chloronitrobenzine fusible à 83°.

Le produit de cette réduction était naturellement un mélange de para- et d'ortho-chloraniline ; pour séparer ces deux bases, on les convertit en sulfates neutres et l'on distille la solution de ces sels : le sel de l'ortho-chloraniline est décomposé presque complètement par l'eau, et cette base passe avec les vapeurs aqueuses, tandis que le sel du dérivé para résiste à l'action de l'eau. L'ortho-chloraniline est combinée avec l'acide chlorhydrique et purifiée par cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu. Lorsqu'on veut opérer la séparation de petites quantités des deux bases, il est préférable de les dissoudre dans l'alcool et d'ajouter la quantité théorique d'acide picrique ; le picrate de l'ortho-chloraniline est beaucoup moins soluble que celui du corps para. L'eau bouillante la dédouble.

L'ortho-chloraniline  $C^6H^4Cl, AzH^3$  ne se solidifie pas encore à  $-14^\circ$  et bout à  $207^\circ$  (toute la colonne mercurielle dans la vapeur). M. Jungfleisch, qui a préparé la même base il y a quelques années (*Thèse à l'Ecole de Pharm.*, 1869, p. 16), a indiqué un point d'ébullition notablement supérieur et situé à  $219^\circ$ . La densité de cette base est 1,2338 à  $0^\circ$ .

Le chlorhydrate  $C^6H^4Cl, Az, HCl$  peut être obtenu en grandes tables transparentes ; 100 p. d'eau à  $15^\circ, 2$  dissolvent 11,96 p. de ce sel, et 100 p. d'eau à  $13^\circ, 5$  dissolvent 10,2 p. du nitrate. Le sulfate constitue des aiguilles très-solubles dans l'eau.

L'ortho-chlorophénol  $C^6H^4Cl.OH$  dérivé de l'ortho-chloraniline est liquide et bout à  $173^\circ$  ; il est identique avec le chlorophénol de MM. Faust et Müller.

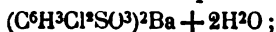
L'éther éthylique se présente sous la forme d'un liquide bouillant à  $208-208^\circ, 5$ , c'est-à-dire seulement 2 à  $4^\circ$  plus bas que l'éther éthylique du parachlorophénol, quoique entre les points d'ébullition des deux chlorophénols il y ait une différence de  $44^\circ$ .

Avec l'acide nitrique, l'orthochlorophénol donne deux dérivés mononitrés comme celui de Faust et Müller. L'acide sulfurique le convertit en un acide sulfoconjugué, dont le sel de potassium renferme  $C^6H^4Cl.OH.SO^3K + \frac{1}{2}H^2O$ .

L'orthodichlorobenzine  $C^6H^4Cl^2$  dérivé de l'orthochlorophénol

est liquide et ne se fige pas encore à  $-14^{\circ}$ ; elle bout à  $179^{\circ}$ ; densité à  $0^{\circ} = 1,3278$ . L'acide nitrique fumant la convertit en deux dérivés mononitrés, dont l'un est liquide, tandis que l'autre cristallise en aiguilles fusibles à  $43^{\circ}$ .

L'orthodichlorobenzine se combine vers  $210^{\circ}$  avec l'acide sulfurique fumant; le sel de baryum de l'acide sulfoconjugué qui prend naissance est en tables rhombiques de la formule



le sel de plomb  $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2\text{SO}^3)^2\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$  constitue des aiguilles peu solubles; le sel de calcium est en aiguilles très-solubles renfermant 2 mol. d'eau de cristallisation.

En chlorant une grande quantité de benzine, les auteurs ont obtenu une petite quantité d'une benzine dichlorée liquide bouillant à  $176^{\circ}$ , qui est peut-être identique avec l'orthodichlorobenzine. Le sulfate d'orthochlorodiazobenzol, liquide bouillant à  $229-230^{\circ}$  et possédant à  $24^{\circ},5$  la densité de  $1,928$  est changé par l'acide iodhydrique en orthodichlorobenzine.

III. *Méta-série.* — La méta-chloronitrobenzine, découverte par Griess, s'obtient en distillant le chloroplatinate du méta-nitrodiazobenzol avec son poids de carbonate de sodium (Griess avait indiqué 20 fois le poids de carbonate de sodium); elle fond à  $46^{\circ}$ .

La méta-chloraniline dérivée par réduction du composé précédent est liquide et bout à  $230^{\circ}$  (toute la colonne mercurielle dans la vapeur); densité à  $0^{\circ} = 1,2432$ . C'est une base assez forte et ses sels ne sont dédoublés que partiellement par l'eau bouillante. Le chlorhydrate  $\text{C}^6\text{H}^6\text{ClAz}$ ,  $\text{HCl}$  cristallise en lamelles et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; le nitrate est en cristaux en fer de lance, peu solubles dans l'eau froide; le sulfate  $(\text{C}^6\text{H}^6\text{ClAz})^2\text{SO}^4\text{H}^2$  cristallise en petites aiguilles peu solubles.

Le métachlorophénol préparé au moyen de la réaction de Griess en partant de la méta-chloraniline est liquide et bout à  $214^{\circ}$  (toute la colonne dans la vapeur).

Les dérivés de la série *para* sont en général solides et offrent les points d'ébullition et les points de fusion les plus élevés; les dérivés de l'ortho-série sont en général liquides et possèdent les points d'ébullition et de fusion les plus bas; la para-chloraniline est une base plus forte que l'ortho-chloraniline, comme la para-toluidine est plus énergique que l'ortho-toluidine (Rosenstiehl).

Les propriétés des composés de la série méta sont intermédiaires entre celles des séries para et ortho.

**Réduction de quelques acétones aromatiques par l'acide iodhydrique et le phosphore; par M. C. GRAEBE (1).**

La *benzophénone* est très-facilement réduite à 150° par l'acide iodhydrique et le phosphore (10<sup>p</sup>. benzophénone, 2 à 2, 2 de phosphore amorphe et 10 à 13 d'acide iodhydrique bouillant à 127°). Il se forme du diphényle-méthane en quantité théorique.

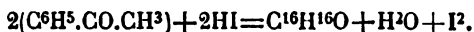


Le diphényle-méthane, par son passage à travers un tube chauffé au rouge, fournit du diphénylène-méthane accompagné de benzine, de toluène et de diphényle-méthane inaltéré, mais non d'anthracène; celui-ci pourrait prendre naissance à une température plus élevée aux dépens du toluène.

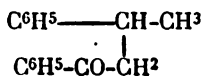
La *diphénylèneacétone* de M. Fittig se comporte comme la benzophénone, et il se forme du diphénylène-méthane.

L'*acétophénone* ou *méthyle-benzoyl* se comporte différemment. A 130-150°, le produit principal est un composé oxygéné; après 8 à 10 heures d'expérience à cette température, l'acétophénone liquide est remplacée par un corps cristallisable.

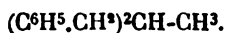
Le produit purifié par distillation fractionnée et par cristallisation dans l'alcool se présente en lamelles blanches ou en tables transparentes incolores fusibles à 70° et distillant à 340-345° insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et l'alcool bouillant, très-peu dans l'alcool froid. Il a pour composition  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}$  et est formé d'après l'équation



Il présente avec l'acétophénone la même relation que la pinacoline avec l'acétone. Sa formule est sans doute



L'acide iodhydrique le transforme par une action plus profonde en un carbure  $\text{C}^{16}\text{H}^{18}$  différent du diphényle-diméthyléthane, et qui constitue sans doute le dibenzyle-diméthyle-méthane



Il se forme directement par l'acétophénone lorsqu'on chauffe celle-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1623.

ci avec l'acide iodhydrique et le phosphore à 180°. Il bout vers 300° et ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant.

La *dibenzylacétone* ( $C^6H^5.CH^2$ ) $_2$ CO fournit vers 180° un carbure liquide, bouillant entre 290 et 300°, renfermant  $C^{15}H^{16}$  et constituant très-probablement le *dibenzyle-méthane*  $CH^2(CH^2.C^6H^5)_2$ . Il se produit en outre, en abondance, un acide phosphoré. Celui-ci est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en grosses aiguilles fusibles à 142°. Il renferme  $C^{15}H^{17}PO^3$  et est analogue à l'acide phényle-phosphorique de M. Michaelis; d'après l'analyse de son sel de baryum, il est bibasique.

**Sur les différences entre les points d'ébullition des combinaisons du diphenyle et du diphenylène; par M. C. GRAEBE (1).**

La différence est en moyenne de 40 à 41°; le seul écart un peu notable s'observe pour le stilbène et le phénanthrène.

| Point d'ébullition.                            | Différence. | Point d'ébullition.                          | Différence. |
|------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------------|-------------|
| $(C^6H^5)_2O$ ..... 246°                       | 41-42°.     | $(C^6H^5)_2S$ ..... 292°3                    | 39,5-40°5'. |
| Ether phényle.                                 |             | Sulfure de phényle.                          |             |
| $C^6H^5$<br> <br>$C^6H^5$ > O ..... 287-288°   |             | $C^6H^5$<br> <br>$C^6H^5$ > S ..... 332-333° |             |
| Oxyde de diphenylène.                          |             | Sulfure de phénylène.                        |             |
| $(C^6H^5)_2CH^2$ .... 261-262°                 | 39-42°.     | $C^6H^5-CH$<br>  ..... 306-307°              | 33-34°.     |
| Diphenyle-méthane.                             |             | $C^6H^5-CH$<br>  ..... 340°                  |             |
| $CH^2$<br> <br>$C^6H^5$ > $CH^2$ .... 300-304° |             | Stilbène.                                    |             |
| Diphenylène-méthane.                           |             | Phénanthrène.                                |             |
| $(C^6H^5)_2CO$ ..... 265°                      | 41-43°.     | $(C^6H^5)_2AzH$ ..... 310°                   | 44°.        |
| Benzophénone.                                  |             | Diphénylamine,                               |             |
| $C^6H^5$<br> <br>$C^6H^5$ > CO ..... 336-338°  |             | $C^6H^5$<br> <br>$C^6H^5$ > $AzH$ ..... 354° |             |
| Diphenylène-acétone.                           |             | Carbazol.                                    |             |

**Sur les acides amidobromocrésyle-sulfureux; par M. SCHAEFER (2).**

L'auteur a réduit par le sulfure d'ammonium les trois acides nitrobromocrésyle-sulfureux isomériques décrits par Hübner et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1629.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1355, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 357.



quelques-uns de ses élèves (voy. ce Recueil, t. XXI, p. 459), et les a convertis ainsi en acides amidés.

*Acide amidorthobromocrésyle-métasulfur.*  $C^7H^5Br, AzH^3, SO^3H$ . — Il cristallise dans l'eau bouillante en lames rhombiques allongées, tandis que l'alcool le laisse déposer sous forme de mamelons, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

Le sel *barytique*  $(C^7H^5Br, AzH^3, SO^3)^2Ba + H^2O$  et le sel de *plomb*  $(C^7H^5Br, AzH^3, SO^3)^2Pb + H^2O$  cristallisent en tables très-solubles. Le dérivé diazoïque constitue une poudre brunâtre, peu stable qui, sous l'influence de l'eau ou de l'acide bromhydrique, fournit l'acide *orthobromocrésylol-métasulfureux*.

Le sel de *baryum* de cet acide  $(C^7H^5Br, OH, SO^3)^2Ba$  existe sous deux formes différentes : il se présente en cristaux indistincts avec  $4\frac{1}{2}$  mol. d'eau ou en cristaux aciculaires avec  $3H^2O$ ; le sel de plomb contient 1 mol. d'eau et cristallise en prismes pyramidés.

L'acide amido-orthobromocrésyle-métasulfureux, traité en présence de l'eau par le brome, fournit de l'acide sulfurique et de la *tribromotoluidine*  $C^7H^4Br^3, AzH^3$ , cristallisant en aiguilles jaunes, réunies en faisceaux, fusibles à  $82^\circ$ .

*Acide amido-parabromocrésyle-métasulfureux.* — Aiguilles peu solubles dans l'eau, un peu plus solubles dans l'alcool.

Le sel de *baryum*  $(C^7H^5Br, AzH^3, SO^3)^2Ba + 4H^2O$  est en petits mamelons blancs.

La combinaison diazoïque constitue des prismes rouges volumineux, peu stables. L'acide *parabromocrésylol-métasulfureux* qui prend naissance lorsqu'on décompose le corps diazoïque par l'eau bouillante fournit un sel de *baryum*  $(C^7H^5Br, OH, SO^3)^2Ba + 3H^2O$  cristallisant en lamelles très-solubles.

*Acide amido-parabromocrésyle-orthosulfureux.* — Petits prismes bien formés, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. Le sel de *sodium*  $C^7H^5Br, AzH^3, SO^3Na + 2H^2O$  et le sel de *baryum*  $(C^7H^5Br, AzH^3, SO^3)^2Ba + 2H^2O$  forment de petits cristaux très-solubles. La combinaison diazoïque correspondante se présente sous la forme de cristaux rouge clair, microscopiques. L'acide *parabromocrésylol-orthosulfureux*, qui en dérive par l'action de l'eau bouillante, fournit un sel de *baryum* cristallisant en longues aiguilles très-solubles  $(C^7H^5Br, OH, SO^3)^2Ba + 3H^2O$ .

Lorsqu'on chauffe le dérivé diazoïque avec de l'acide bromhydrique, on obtient l'acide *dibromocrésyle-orthosulfureux* incris-

talisable; le sel de *sodium* de cet acide constitue des aiguilles très-solubles de la formule  $C^7H^5Br^2, SO^2Na + 2H^2O$ , et son sel de *baryum* qui est très-peu soluble renferme  $2\frac{1}{2}$  mol. d'eau de cristallisation.

L'acide amido-parabromocrésyle-orthosulfureux, traité en présence de l'eau par le brome, donne de l'acide sulfurique et une *tribromotoluidine*  $C^7H^4Br^3, AzH^2$ , cristallisant en écailles jaunes et brillantes, fusibles à  $72^\circ$ .

**Sur l'acide orthotoluidine-sulfureux; par M. PAGEL (1).**

L'auteur a repris l'étude de cet acide, que M. Gerver a déjà décrit (*voir* ce Recueil, t. XXI, p. 30), et il est arrivé à des résultats différant en quelques points de ceux de ce chimiste. Pour préparer l'acide on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de pseudotoluidine (orthotoluidine), ou bien on porte le sulfovinatate d'orthotoluidine à  $200^\circ$ ; ces deux méthodes fournissent le même acide. Son sel de baryum renferme  $[C^7H^6(AzH^2)SO^2]^2Ba + 7H^2O$  et non  $3H^2O$  comme Gerver l'avait indiqué par erreur.

L'acide orthotoluidine-sulfureux a été converti en dérivé diazoïque, et celui-ci en acide orthobromocrésyle-sulfureux, cristallisant en lamelles hexagonales très-solubles.

Le sel de *potassium* de cet acide contient  $C^7H^6BrSO^2K + H^2O$ ; il se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de *baryum*  $(C^7H^6BrSO^2)^2Ba + \frac{1}{2}H^2O$  est en cristaux mamelonnés. Celui de *calcium* cristallise en lamelles réunies sous forme d'étoiles, et contient 1 mol. d'eau. Le sel de *plomb* forme de courtes aiguilles groupées en mamelons, avec  $2H^2O$ ; le sel de *cuivre* est en tables microscopiques, avec  $3H^2O$ .

Le *chlorure*  $C^7H^6BrSO^2Cl$  constitue des cristaux pennés, fusibles à  $53^\circ$ ; l'*amide* est en longues aiguilles ou en lamelles fusibles entre  $134$  et  $137^\circ$ .

L'acide orthobromocrésyle-sulfureux, d'après les propriétés de son chlorure et de son amide, paraît être identique avec l'acide sulfoconjugué dérivé de l'orthobromotoluène; la plupart des sels diffèrent cependant par la proportion d'eau de cristallisation qu'ils renferment.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1392, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 291.

le convertit en un acide *crésylsulfureux* dont le sel de *potassium* contient  $C^7H^7SO^3K + 2H^2O$  et cristallise dans l'alcool en lamelles hygroscopiques, minces. Le sel de *baryum* se présente sous la forme de petits mamelons, avec  $2H^2O$ . Le sel de *plomb* est en aiguilles courtes, réunies en mamelons; il renferme  $2H^2O$ . Le *chlorure* est liquide, et l'*amide* forme des lames fusibles à  $104^\circ$ . L'acide libre est un sirop qui se fige en une masse cristalline; il paraît être identique avec l'acide métacrésyle-sulfureux (t. XV, p. 247.)

L'acide orthobromocrésyle-sulfureux donne un dérivé nitré dont le sel de *baryum* renferme  $(C^7H^5Br, AzO^3, SO^3)^2Ba + 2H^2O$ .

Cet acide nitré fournit par réduction un acide amidé cristallisant en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau. Le sel de *baryum*  $(C^7H^5Br, AzH^3, SO^3)^2Ba + H^2O$  est en aiguilles.

D'après ces résultats, l'acide sulfoconjugué, dérivé de l'orthotoluidine, paraît être l'acide *orthotoluidine-métasulfureux*; il est vrai qu'il y a des faits qui sont en contradiction avec cette hypothèse, mais ceux-ci peuvent être dus à des erreurs d'expérience.

L'auteur ajoute quelques observations relatives à l'acide *paramido-crésyle-orthosulfureux*: Lorsqu'on dissout cet acide dans l'acide azotique froid, il se forme un dérivé nitrodiazoïque qui, décomposé par l'alcool absolu bouillant sous un excès de pression de  $250^{mm}$ , fournit un acide *nitro-crésyle-orthosulfureux*, en aiguilles très-solubles, groupées en étoiles. Le sel de *baryum*  $(C^7H^6AzO^2SO^3)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$  constitue des aiguilles d'un beau rouge, réunies en faisceaux. Cet acide nitré donne par réduction un acide *amidé*, en petites aiguilles peu solubles, dont le sel de *baryum*  $(C^7H^6AzH^3, SO^3)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$  cristallise en petits prismes très-solubles. Cet acide amidé diffère de tous les acides amido-crésyle-sulfureux connus.

À côté du dérivé nitrodiazoïque, on obtient souvent une grande quantité d'un dérivé *dinitrodiazoïque*  $C^7H^4(AzO^3)^2SO^3Az^3$ , cristallisant en cristaux jaunes, très-peu stables.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide metabromocrésyle-orthosulfureux en solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent, le brome se trouve éliminé à l'état de bromure d'argent, mais il ne se forme pas d'acide crésylolsulfureux, comme on pouvait l'espérer, et comme M. Weckwarth l'avait effectivement annoncé (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 451).

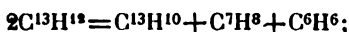
L'acide bromocrésyle-sulfureux, dérivé de l'acide ortho-amido-

crésyle-parasulfureux, ne cède pas son brome à l'oxyde d'argent.

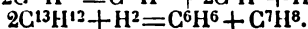
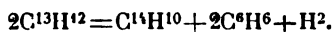
**Action de la chaleur sur le diphenyle-méthane et le phényltoluène, carbures isomères; sur les produits de réduction de la benzophénone; par M. Ph. BARBIER (1).**

L'auteur a montré précédemment que le fluorène a pour composition  $C^{13}H^{10}$ . Il a tenté depuis plusieurs expériences pour réaliser sa synthèse, en partant notamment des carbures  $C^{13}H^{12}$  et en leur enlevant de l'hydrogène. Il existe plusieurs de ces carbures, entre autres le diphenylméthane  $C^6H^4CH^2(C^6H^6)$  et le phényltoluène  $CH^2C^6H^4(C^6H^6)$  (2), que l'auteur a préparé par l'action du sodium sur un mélange de bromobenzine et de bromotoluène liquide.

Le dibenzyle, l'homologue supérieur du diphenylméthane, donne du toluène et de l'anthracène par l'action de la chaleur; le diphenylméthane devrait donner du fluorène.



Mais cette prévision n'est pas fondée. En effet, le produit formé est composé d'anthracène, de benzine et d'un peu de toluène, ce dernier résultant d'une réaction secondaire.



Le phényltoluène ne fournit pareillement pas trace de fluorène; il ne se produit pas non plus d'anthracène, mais seulement de la benzine et du toluène.

**Réduction de la benzophénone.** — D'après Staedel la benzophénone fournit du diphenylméthane par l'action de la poudre de zinc. Mais le carbure obtenu est incristallisable; rectifié sur du sodium, il bout à 269-270°. Il ne se comporte pas non plus comme le diphenylméthane sous l'influence de la chaleur; car il ne donne que du toluène et un carbure pyrogéné visqueux. Sa composition se rapproche en outre beaucoup plus de la formule  $C^{14}H^{14}$ .

**Sur le dinaphtylméthane; par M. J. GRABOWSKI (3).**

La naphthaline et le méthylal réagissent l'un sur l'autre d'une

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 810.

(2) Nous transcrivons les formules de l'auteur en formules atomiques, mais en conservant leur structure. (*Red.*)

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1605.

manière très-énergique en présence de l'acide sulfurique ; la dilution dans l'acide acétique ne suffit pas pour calmer la réaction. Voici la meilleure manière d'opérer : On mélange 1 p. de méthylal avec 5 p. de naphthaline dissoutes dans 20 p. de chloroforme ; on plonge le vase dans de l'eau froide et l'on ajoute peu à peu 10 p. d'acide sulfurique concentré. On abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures, en agitant de temps à autre, après quoi l'on ajoute 30 p. d'eau, on distille le chloroforme, on lave le résidu à l'eau après l'avoir séparé de la partie aqueuse, on le dissout dans l'éther et l'on distille la solution éthérée au bain-marie. Finalement on distille le résidu à feu nu jusqu'à la température de 300°; le résidu poisseux est ensuite distillé dans une cornue plus petite. Il passe ainsi un liquide jaune qui se concrète en masse cristalline lorsqu'on le triture avec de l'alcool. Une cristallisation dans l'alcool bouillant fournit enfin le dinaphtylméthane assez pur. Le rendement est peu considérable.

Le dinaphtyle-méthane pur  $C^{21}H^{16}$  est très-soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine. L'alcool bouillant l'abandonne en prismes courts et incolores ; il est soluble dans 15 p. d'alcool bouillant et dans 120 p. d'alcool froid. Il fond à 109° et distille au delà de 360° sans décomposition. Sa formation a lieu d'après l'équation  $CH^2(OCH^3)^2 + 2C^{10}H^8 = CH^2(C^{10}H^7)^2 + 2CH^3OH$ .

Le dinaphtylméthane fut traité à l'ébullition par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique, mais l'on n'obtint que l'hydrocarbure non modifié ; le résultat est le même en tubes scellés, à 140°, et conduit à un acide sulfoconjugué, qui n'a pas été étudié.

Il se combine avec 2 moléc. d'acide picrique et donne de beaux cristaux  $C^{21}H^{16} + 2C^6H^3OH(AzO^2)^3$ . Pour les obtenir, on mélange les solutions chloroformiques bouillantes et on laisse refroidir. Ces cristaux fondent à 142-143°; les alcalis les dédoublent aisément.

*Tétranitrodinaphtyle-méthane*  $C^{21}H^{12}(AzO^2)^4$ .—Le dinaphtylméthane se dissout rapidement à froid dans l'acide nitrique fumant ; après 12 heures, il se dépose de petits cristaux rhombiques, incolores, qu'on lave à l'acide acétique et à l'alcool bouillant. Ces cristaux se colorent peu à peu en jaune à la lumière. Ils paraissent se décomposer totalement à 260-270° sans fondre, à une plus haute température, ils déflagrent.

*Dibromodinaphtyle-méthane*  $C^{21}H^{14}Br^2$ .—On l'obtient par l'addition de  $Br^4$  à la solution éthérée de 1 molécule d'hydrocarbure. Il se dépose un liquide oléagineux qui cristallise après distillation

de l'éther. On lave la masse cristalline à l'alcool bouillant et on la fait cristalliser dans la benzine mélangée d'alcool. La distillation décompose ce dérivé; la potasse alcoolique bouillante ne l'altère pas. Il cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en courtes aiguilles incolores, fusibles à 193°, très-peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

**Faits pour servir à la question des transpositions moléculaires dans la série aromatique; par M. E. DEMOLE (1).**

L'acide oxysalicylique, préparé pour la première fois par Lautemann (*Rép. de chim. pure*, 1862, p. 191), fournirait, d'après ce chimiste, un mélange de pyrocatechine et d'une quantité plus petite d'hydroquinone. L'auteur a repris l'étude de cette question intéressante au point de vue des transpositions moléculaires dans la série aromatique et il est arrivé aux résultats suivants : L'acide oxysalicylique de Lautemann est un mélange d'acide protocatéchique et d'un acide oxysalicylique que M. Liechti a obtenu à l'état de pureté (*voir* ce Recueil, t. XIII, p. 535); ce résultat explique la formation d'une grande quantité de pyrocatechine observée par Lautemann. Néanmoins l'acide oxysalicylique *parfaitement pur* fournit à la distillation, suivant les conditions, ou de l'hydroquinone *seule*, ou un mélange de ce corps avec des quantités variables, mais toujours faibles de pyrocatechine.

L'auteur a préparé l'acide iodosalicylique parfaitement pur en suivant les indications de M. Liechti; il confirme le point de fusion 184° pour cet acide, et aussi le point de fusion 183° pour l'acide oxysalicylique  $C^6H^3(OH)^2CO^2H$ , qu'on peut en dériver en le fondant avec de la potasse pure. Lorsque, au lieu d'employer de l'acide iodosalicylique parfaitement pur, on fond l'acide iodosalicylique fusible entre 180 et 186° avec de la potasse, on obtient un mélange d'acides oxysalicylique et protocatéchique.

La formation de ce dernier acide ne peut être due à la présence d'un acide iodosalicylique isomérique dans l'acide iodosalicylique brut, car l'acide iodosalicylique doit contenir un groupe oxhydryle

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1436.

à la place 2, comme l'acide salicylique lui-même (1), tandis que l'acide protocatéchique ne renferme aucun de ses deux groupes OH à la place 2, mais bien aux places 3 et 4.

L'auteur a réussi à expliquer la formation de l'acide protocatéchique, en montrant que l'acide diiodosalicylique fondu avec la potasse fournit un mélange d'acide protocatéchique et d'acide oxysalicylique. L'acide diiodosalicylique avait été purifié complètement par des cristallisations nombreuses de son sel de sodium, qui est moins soluble que le mono-iodosalicylate sodique; il ne se décompose que vers 220° et fond entre 220° et 230°; les indications antérieures de Lautemann et Liechti, d'après lesquelles cet acide se décomposerait déjà à 212° ou même à 193°, se rapportent à des produits incomplètement débarrassés d'acide monoiodé. Cet acide iodé est encore un dérivé de l'acide salicylique, car il régénère cet acide quand on le traite par l'amalgame de sodium.

L'acide iodosalicylique que Lautemann a employé dans ses recherches fondait à 196° et contenait par conséquent une assez forte proportion d'acide diiodosalicylique; en fondant un tel mélange avec de la potasse, Lautemann devait obtenir de l'acide oxysalicylique mélangé de beaucoup d'acide protocatéchique (ce qui explique le point de fusion si élevé, 193° au lieu de 183°, trouvé par ce chimiste); enfin, la présence d'une grande quantité d'acide protocatéchique rend compte de la formation de pyrocatéchine pendant la distillation.

L'auteur a donc étudié de nouveau les produits de décomposition de l'acide oxysalicylique *parfaitement pur*, fondant à 183°; il s'est assuré de la pureté de l'acide employé, en épuisant une certaine quantité d'acide oxysalicylique par des quantités insuffisantes d'eau, de manière à le partager en trois fractions, dont il a déterminé la solubilité; voici les résultats obtenus qui accusent la même solubilité pour les trois fractions :

|                  |            |                            |       |            |     |
|------------------|------------|----------------------------|-------|------------|-----|
| i <sup>e</sup>   | fraction 1 | p. d'acide se dissout dans | 53,0  | p. d'eau à | 16° |
| ii <sup>e</sup>  | — 1        | —                          | 53,1  | —          | 16° |
| iii <sup>e</sup> | — 1        | —                          | 53,09 | —          | 16° |

D'autre part, l'acide oxysalicylique employé donnait avec le perchlorure de fer une coloration bleu foncé persistant pendant plusieurs jours; si l'acide contient seulement des traces d'acide

(1) L'auteur s'est d'ailleurs assuré que l'acide iodosalicylique impur qui avait servi à la dernière fusion avec de la potasse fournit de l'acide *salicylique pur*, lorsqu'on lui enlève l'iode au moyen de l'amalgame de sodium.

protocatéchique, la réaction se trouve modifiée considérablement, en ce sens que la coloration bleue passe rapidement au brun sale.

Cet acide oxysalicylique pur mélangé de pierre ponce calcinée a été distillé rapidement dans de petites cornues ; si l'on chauffe lentement, une partie de l'acide échappe à la décomposition en se sublimant.

Pendant la distillation, il se développe une forte odeur de quinone ; le produit distillé se solidifie généralement dans le col de la cornue. C'est un mélange d'hydroquinone et de petites quantités de pyrocatéchine ; dans certaines conditions, que l'auteur ne précise pas davantage, il ne se forme pas trace de pyrocatéchine. L'auteur a séparé l'hydroquinone et la pyrocatéchine d'après la méthode connue, par l'acétate de plomb, et il les a caractérisés par leurs propriétés, leurs réactions et leur composition.

**Sur les acides nitroparatoluiques isomériques et sur un nouvel acide sulfocyménique ; par M. F. FITTICA (1).**

On connaît jusqu'ici deux acides nitrotoluiques, l'un ( $\alpha$ ) découvert par Ahrens, fusible à  $190^{\circ}$ , et l'autre ( $\beta$ ) préparé par M. Landolph (t. XX, p. 557), se sublimant sans fondre ; ce dernier avait été obtenu par oxydation de l' $\alpha$ -nitrocymène (liquide). En soumettant de même le  $\beta$ -nitrocymène (solide) à l'oxydation par le bichromate et l'acide sulfurique, l'auteur prétend avoir obtenu un troisième acide nitrotoluique ( $\gamma$ ) se rapprochant beaucoup de l'acide de Landolph par ses propriétés et par les propriétés de ses sels ; il s'en distinguerait par sa très-faible solubilité dans l'eau froide ou l'eau bouillante. Il se sublime avant de fondre.

L'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique sont impuissants à réduire les acides  $\beta$  et  $\gamma$ -nitrotoluique ; l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, les convertit en acides azoïques. L'acide azoïque dérivé de l'acide  $\beta$ -nitrotoluique est en aiguilles microscopiques jaunâtres, fusibles à  $182-184^{\circ}$  et assez solubles dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool. L'acide azoïque correspondant à l'acide  $\gamma$  est insoluble dans l'eau, même bouillante, et cristallise dans l'alcool, qui n'en dissout qu'une faible proportion, en aiguilles réunies en faisceaux ; il se sublime avant de fondre.

L'acide  $\alpha$ -nitrotoluique, que l'étain et l'acide chlorhydrique ré-

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1357.



duisent facilement et convertissent en un acide amidé déjà décrit, fournit par l'amalgame de sodium et l'eau un acide azoïque fusible à 183-184°, identique avec celui dérivé de l'acide  $\beta$ -nitrotoluïque.

L'existence de *trois* acides *nitroparatoluïques* serait un fait de la plus haute importance, puisqu'il se trouverait en contradiction avec la théorie de la benzine de M. Kekulé, qui ne prévoit que *deux* acides nitroparatoluïques ; mais les résultats de l'auteur ne nous paraissent pas suffisamment certains, les faits pas assez étudiés, pour que nous puissions les admettre sans réserves.

Lorsqu'on chauffe le  $\beta$ -nitrocymène (solide) à une douce chaleur avec de l'acide sulfurique ordinaire, le groupe  $AzO^2$  se trouve éliminé et un nouvel acide sulfocyménique prend naissance.

Cet acide fond à 177° ; il est presque insoluble dans l'eau froide et cristallise en prismes courts, microscopiques.

**Sur l'acide orthobromobenzoïque ; par M. Th. ZINCKE (1).**

On sait que le parabromotoluène s'oxyde facilement sous l'influence d'un mélange de dichromate potassique et d'acide sulfurique étendu, et se convertit en acide parabromobenzoïque ; l'orthobromotoluène, au contraire, n'est attaqué que très-lentement par ce mélange oxydant et il ne fournit pas d'acide aromatique, mais est brûlé complètement. En général, tous les orthodérivés du toluène opposent une pareille résistance à l'action oxydante de l'acide chromique. M. Kekulé ayant démontré récemment que l'ortho-iodotoluène s'oxyde sous l'influence de l'acide azotique étendu pour donner de l'acide ortho-iodobenzoïque (*voir* ce Recueil, t. XXIII, p. 121), l'auteur a étudié l'action du même réactif sur l'orthobromotoluène et il est parvenu à transformer facilement ce dernier corps en acide orthobromobenzoïque.

On fait bouillir le toluène bromé liquide (orthobromotoluène contenant encore du parabromotoluène) pendant deux jours dans un appareil à reflux, avec de l'acide azotique ordinaire étendu de 3 à 4 volumes d'eau ; on distille, après ce temps, la partie non oxydée au moyen de la vapeur d'eau, et on la soumet à une nouvelle ébullition avec de l'acide azotique étendu.

Les solutions acides laissent déposer, par le refroidissement,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1502.

presque la totalité de l'acide parabromobenzoïque très-peu soluble; le liquide filtré, neutralisé par l'ammoniaque ou le carbonate sodique, est concentré au quart du volume primitif et additionné d'acide chlorhydrique : l'acide orthobromobenzoïque se précipite et une faible quantité seulement mélangée d'un acide nitré reste dans l'eau-mère. On dissout l'acide brut dans l'eau de baryte, on évapore à siccité, on dissout le sel de baryum dans la plus petite quantité d'eau possible, on évapore de nouveau, on débarasse le sel d'un produit résineux en le traitant par l'alcool absolu et on le purifie finalement par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 80 cent. bouillant.

L'orthobromobenzoate de baryum cristallise en longues et belles aiguilles ou en prismes plus volumineux, renfermant à l'état sec  $(C^7H^4BrO^2)^2Ba$ . L'acide orthobromobenzoïque libre cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles soyeuses, très-longues, fusibles à  $147-148^\circ$ ; il se sublime en aiguilles qui possèdent le même point de fusion. Il est peu soluble dans l'eau froide, cependant beaucoup plus que les deux acides isomériques; l'eau bouillante le dissout assez facilement; il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Il ne distille que très-difficilement avec les vapeurs aqueuses. Fondu avec la potasse, l'acide orthobromobenzoïque fournit un acide non encore étudié qui ne paraît être ni l'acide salicylique ni l'acide paroxybenzoïque.

Les faits précédents ne concordent pas avec les indications de M. Richter sur l'acide orthobromobenzoïque (métabromobenzoïque de M. Richter) qu'il avait préparé, soit en partant de l'acide anthranilique, d'après la méthode de M. Griess, soit en faisant agir le cyanure de potassium sur la bromonitrobenzine fusible à  $56^\circ$  (voir ce Recueil, t. XVI, p. 123); ce chimiste avait indiqué notamment un point de fusion situé plus bas ( $137^\circ,5$ ). L'auteur a donc préparé de nouveau l'acide de M. Richter en partant de la bromobenzine fusible à  $56^\circ$  et il a purifié l'acide orthobromobenzoïque brut en suivant le procédé indiqué plus haut; il a obtenu ainsi un produit qui différait de l'acide orthobromobenzoïque décrit plus haut, par une couleur légèrement jaunâtre et par un éclat plus considérable, mais qui fondait à la même température que celui-ci ( $146^\circ$  et après sublimation  $147-148^\circ$ ).

## CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

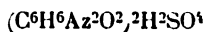
**Sur un nouveau principe contenu dans l'urine de chien ;**

par M. M. JAFFE (1).

La substance suivante a été trouvée dans l'urine d'un chien unique (2 à 3 gr. par jour) ; l'auteur pensait d'abord devoir attribuer la présence de cette substance au régime subi par l'animal, auquel on administrait journellement du paranitrotoluène, mais ce fait s'observa encore après que ce régime eut cessé ; l'auteur avait même cessé d'examiner les urines et ce n'est qu'accidentellement, trois mois après qu'il en a repris l'examen, et à son grand étonnement la nouvelle substance y était contenue en abondance. Le chien était en pleine santé ; malheureusement, peu de temps après, son évasion mit fin aux recherches et c'est en vain qu'on soumit à l'examen l'urine de 8 ou 10 autres chiens.

Pour extraire la substance en question, on évapore l'urine à consistance sirupeuse, on reprend le résidu par de l'alcool bouillant, on distille l'alcool et on traite le résidu alcoolique par de l'acide sulfurique ; enfin on agite la solution acide avec de l'éther. La solution acide, privée de la partie éthérée, se prend en une bouillie cristalline qu'on filtre à la trompe ; on lave le dépôt cristallin à l'eau froide, puis à l'alcool, et on le fait cristalliser plusieurs fois. C'est le sulfate de la substance cherchée. Celle-ci, mise en liberté par la baryte, cristallise en aiguilles incolores, ayant pour composition  $C^6H^6Az^2O^2 + 2H^2O$ . Elle fond à  $212^\circ$  en se décomposant ; elle est presque insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle donne des combinaisons avec les bases et avec les acides.

Le *chlorhydrate*  $C^6H^6Az^2O^2, HCl$  cristallise en lamelles rhombiques microscopiques, très-solubles dans l'eau pure, peu solubles en présence d'un excès d'acide. L'*azotate*  $C^6H^6Az^2O^2, HAzO^3$  est très-caractéristique ; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'acide azotique étendu, qui le précipite ; le précipité est formé de lamelles microscopiques, dentelées et recourbées en faucilles. Le *sulfate*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1669.

cristallise en aiguilles microscopiques anhydres, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

**Transformation du nitrotoluène dans l'économie;**

par M. M. JAFFE (1).

Jusqu'à présent l'auteur ne s'est occupé que du paranitrotoluène. L'ingestion de ce composé (5 gr. et plus par jour pour un chien) ne produit d'autre désordre apparent que celui qui résulte d'une irritation locale des muqueuses de l'estomac. L'examen de l'urine accuse une absorption très-prononcée du nitrotoluène et montre que son innocuité relative tient principalement à la transformation en produits inoffensifs. Un de ces produits est l'acide paranitrobenzoïque libre (2 à 3 gr. pour 30 gr. de nitrotoluène absorbés en 15 jours). L'extrait de l'urine, privé de l'acide paranitrobenzoïque par l'éther, cède à l'alcool étheré un composé ressemblant à la cholestérine : ce composé se retrouve plus abondamment dans le dépôt occasionné par l'addition d'alcool étheré au résidu sirupeux et on peut aisément le séparer par la trompe. Ce corps représente une combinaison d'acide paranitrohippurique et d'urée (le rendement est de 6 à 7 gr. pour 30 gr. de paranitrotoluène).

Le *paranitrohippurate d'urée*  $\text{COAz}^2\text{H}^4.\text{C}^9\text{H}^8\text{Az}^3\text{O}^5$  cristallise en lamelles blanches et nacrées fusibles à  $180^\circ$  en un liquide brun non solidifiable. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. La solution est très-acide. Bouillie avec HCl concentré elle laisse déposer des cristaux d'acide paranitrobenzoïque, tandis qu'il reste du glyocolle et de l'urée en dissolution. Cette dernière est surtout mise en évidence lorsqu'on décompose la combinaison par le carbonate barytique. Inversement cette combinaison peut s'obtenir par union directe de l'urée et de l'acide paranitrohippurique.

L'*acide paranitrohippurique* préparé avec la combinaison précédente se sépare de l'eau bouillante en gouttelettes huileuses qui se concrètent en grands prismes oranges anhydres, fusibles à  $129^\circ$ , assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le *sel de baryum*  $(\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^5)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$  cristallise en aiguilles asbestoïdes jaunâtres assez solubles dans l'eau bouillante et se déshydratant à  $120^\circ$ . Le *sel d'argent*  $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^5\text{Ag}$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1673.

cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores et anhydres.

**Sur la protamine, la guanine et la sarcine comme principes constituants du frai de saumon; par M. J. PICCARD (1).**

L'auteur a continué l'étude de la protamine, découverte récemment par M. Miescher (t. XXII, p. 318). Tout en confirmant la plupart des données fournies par ce dernier, il les rectifie sur quelques points. Il a trouvé notamment que le chlorhydrate et l'azotate de protamine décrits par M. Miescher sont des sels de sarcine et de guanine et que le chlorhydrate de protamine pur ne fournit pas de xanthine par l'action de HCl, mais que la xanthine ainsi que la guanine accompagnent la protamine dans le frai de saumon.

Voici la marche suivie par l'auteur pour extraire la protamine. Le frai de saumon (recueilli de préférence au mois de décembre, l'époque de la maturité) est épuisé par l'éther pour le priver de matières grasses, de lécithine et de cholestérine, puis trituré à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique à 1 %. Le premier et le second extraits chlorhydriques ne renferment que de la protamine, avec un peu de matières minérales. Mais le troisième extrait offre en outre les réactions de la xanthine. Pour épuiser complètement le résidu, qui renferme des matières albuminoïdes et la *nucléine*, il faut faire usage d'acide plus fort et chaud.

Pour séparer la xanthine, la sarcine et la guanine contenues dans les derniers extraits, on évapore à un petit volume et on purifie le dépôt cristallin par cristallisation. Les cristaux purifiés se dissolvent dans l'ammoniaque concentrée, à l'exception de la guanine; la solution ammoniacale, étant concentrée et additionnée d'acide acétique, laisse déposer des cristaux durs de *sarcine* impure. Quant à la xanthine, elle n'existe dans le mélange qu'en très-petite quantité. Le frai de saumon se trouve être ainsi une source abondante de sarcine et de guanine, car il renferme de 6 à 8 % du mélange des deux.

M. Miescher est arrivé pour le chloroplatinate de protamine à la formule  $(C^9H^{20}Az^5O^2.HCl)^2PtCl^4$ ; suivant l'auteur, les analyses s'accordent plutôt avec la formule  $(C^8H^{16}Az^{4\frac{1}{2}}O^2.HCl)^2PtCl^4$ .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 4714.

**Sur la présence d'un ferment diastatique et peptogène dans la graine de vesce; par M. de GORUP-BESANEZ (1).**

La graine de vesce renferme, suivant l'auteur, un ferment particulier qu'on peut extraire de la graine pulvérisée, lavée préalablement à l'alcool et séchée, au moyen de la glycérine, d'après le procédé de Hüfner (t. XIX, p. 225). Ce ferment saccharifie l'amidon à 20 ou 30° et dissout de la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique à 1/500, en la convertissant en peptones. Cette digestion de la fibrine a lieu déjà à froid, et cela assez facilement.

### CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur un nouveau réactif pour les procédés d'amalgamation; par M. J. TUNBRIDGE (2)**

On a proposé un grand nombre de réactifs pour la réduction des minerais d'or ou d'argent pendant l'opération de l'amalgamation. Parmi ces réactifs, l'auteur rappelle le chlorure cuivreux, le cyanure de potassium et l'amalgame de sodium. Le premier est un agent réducteur énergique des sulfures argentifères, mais pas dans toutes les conditions, et la présence du fer en diminue le pouvoir réducteur. C'est ce qui explique la différence des résultats fournis par le procédé du patio et par le procédé saxon. Le cyanure de potassium et l'amalgame de sodium sont des agents énergiques, mais leur prix est trop élevé. L'auteur recommande l'emploi de l'hydrate ferreux, principalement pour le procédé saxon, dans lequel la présence du fer doit exercer une influence favorable.

**Sur le bronze phosphoré (3).**

Une expérience de quelques années n'a fait que confirmer les avantages que présente l'emploi du bronze phosphoré, à 85 0/0 de cuivre, notamment pour les engrenages des grands laminoirs, pour les tenons et pour les essieux. Les essieux en bronze phos-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1478.

(2) *Engin. and. Min. Journal*, t. XVI, p. 16.

(3) *Engin. and. Min. Journal*, t. XVI.

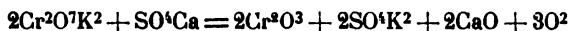
phoré se déforment moins que ceux en fer et sont beaucoup moins fragiles que ceux en fonte.

Les avantages du bronze phosphoré sont incalculables. Ainsi, ses qualités ne sont pas modifiées par la refonte, comme cela arrive pour la plupart des alliages. La fusibilité, la solidité et le grain fin, l'inaltérabilité à l'air, joints à la beauté de l'aspect extérieur, permettent de fabriquer en bronze phosphoré une foule d'objets qu'on avait l'habitude de fabriquer en acier ou en fer, et le recommandent pour la confection des objets d'art et de décoration. La perfection de la fonte diminue considérablement les frais de polissage et autres. Le laminage et l'étirage du bronze phosphoré sont plus faciles que ceux du cuivre. Une plaque de ce bronze, par un seul passage au laminoir à froid, peut perdre  $\frac{1}{5}$  de son épaisseur, et cela sans que les arêtes et les coins soient altérés et sans qu'il se produise de déchirure.

Nous avons déjà indiqué, t. XX, p. 474, les expériences faites de divers côtés pour établir la résistance du bronze phosphoré aux actions mécaniques.

**Sur un vert de chrome ; par M. A. CASALLI (1).**

L'auteur obtient un très-beau vert de chrome par la calcination d'un mélange de 1 p. de bichromate potassique et de 3 p. de plâtre : la réaction a lieu avec dégagement d'oxygène :



On épuise le produit calciné par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Ce vert de chrome s'applique très-facilement sur le tissu, et répond parfaitement aux besoins de la pratique.

**Recherche de l'alcool amylique dans l'alcool ; par M. BETTELLI (2).**

Il suffit d'agiter 5<sup>cc</sup> d'alcool, étendu de 6 à 7 volumes d'eau, avec 15 à 20 gouttes de chloroforme. Ce dernier laisse par l'évaporation l'huile de pommes de terre qu'il a enlevée à l'alcool aqueux. On la reconnaît directement à l'odeur ou bien en l'éthérifiant avec un acétate alcalin et quelques gouttes d'acide sulfurique. On en peut retrouver ainsi  $\frac{1}{2}$  millième dans l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 72.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 72. — Extrait de la *Gazzetta chimica*.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 2 JUILLET 1875.

*Présidence de M. Riban.*

M. R.-D. SILVA fait connaître l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétone. A l'état de pureté et refroidie entre zéro et  $+4^{\circ}$ , l'acétone absorbe une grande quantité de gaz iodhydrique, en se colorant par de l'iode mis en liberté; il y a donc hydrogénation. Si on continue l'action du courant de HI jusqu'à saturation, on obtient un liquide lourd, insoluble dans l'eau, donnant à la distillation des produits iodés, dont les plus volatils renferment de l'iodure d'isopropyle. Il semble aussi se produire un composé iodé passant vers  $150^{\circ}$ ; à une plus haute température, il distille des combinaisons non iodées.

M. Silva étudie actuellement l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur les oxydes des radicaux alcooliques et se propose d'examiner en détail les produits provenant de l'acétone, dont il a signalé la formation.

M. NEVOLE rend compte des résultats qu'il a obtenus en faisant agir le chlorure de zinc sur l'alcool butylique de fermentation. Il se produit dans cette réaction deux butylènes isomériques.

SÉANCE DU 16 JUILLET 1875.

*Présidence de M. Berthelot.*

M. BERTHELOT fait savoir à la Société que le conseil a décidé que les séances se tiendront à l'avenir, c'est-à-dire à partir de la première séance de novembre, au local de la Société de Géologie, rue



*des Grands-Augustins*, n° 7. Il ajoute que dans ce nouveau local, MM. les membres de la Société pourront consulter les livres et journaux de la bibliothèque trois fois par semaine, de 11 à 5 heures.

La Société industrielle de Rouen envoie le numéro 1 (janvier et mars 1874), 2<sup>e</sup> année de son *Bulletin*.

La Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux envoie le 2<sup>e</sup> cahier du t. X de ses *Mémoires*.

M. TERREIL dépose sur le bureau un exemplaire de son *Traité pratique des essais au chalumeau*.

M. R. ENGEL rend compte des recherches qu'il a faites sur les dérivés métalliques de la dicyanodiamide. Le composé mercurique qu'il a obtenu a pour formule  $C^2Az^4H^2Hg$ . Ce composé différerait de la combinaison argentique obtenue par Haag et qui, d'après ce chimiste, aurait pour formule  $C^2Az^4H^3Ag$ . Mais on ne possède qu'une seule analyse de ce composé. M. Engel l'a également analysé et a constaté que les dérivés mercurique et argentique étaient tous deux des produits de substitution de la dicyanodiamide dans laquelle 2 hydrogènes étaient remplacés par des métaux.

D'une façon générale les dérivés métalliques de la cyanamide ont pour formule  $CAz^3M^2$ . Les composés connus et analysés sont ceux d'argent, de cuivre, de mercure et de plomb. Les dérivés métalliques de la dicyanodiamide ont pour formule  $C^2Az^4H^3M^2$ . On ne connaît jusqu'à présent que la dicyanodiamide argentique et la dicyanodiamide mercurique.

Les dérivés métalliques de la glycocyamine sont absolument analogues aux dérivés de la créatine, déjà indiqués par l'auteur, c'est-à-dire que deux hydrogènes de la glycocyamine sont remplacés par des métaux (argent et mercure).

Se fondant sur ces faits et sur les propriétés de la créatine et de la glycocyamine, l'auteur adopte pour formule rationnelle de la créatine celle proposée par Strecker, qui seule rend compte des propriétés de la créatine.

M. Gautier présente un travail de M. SCOLOSUBOFF, médecin à Moscou, sur la localisation de l'arsenic dans l'organisme, dans les cas d'empoisonnement.

M. MERMET, au nom de M. DELACHANAL et au sien, entretient la Société du dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates. La méthode qu'ils ont imaginée repose sur la décomposition des sulfocarbonates par un sel de plomb et sur l'absorption du sulfure de carbone par l'huile d'olive.

M. W. OECHSNER présente les premiers résultats d'un travail qu'il a entrepris sur l'hydrogénation de l'acétone éthylpropylique  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ . L'acétone qu'il a employée pour ses expériences avait été préparée par la distillation du butyrate de calcium, et séparée, par un grand nombre de distillations fractionnées méthodiques, au moyen de l'appareil de MM. Henninger et Lebel, de la butyrone et de l'acétone méthylpropylique. Elle bouillait à la température de 122-124° et possédait à 0° la densité de 0,893.

Traitée en présence de l'eau par le sodium, d'après la méthode de M. Friedel, elle fournit un alcool hexylique secondaire et une pinacone.

Le premier  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O} = \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix} \text{CH.OH}$ , constitue un liquide incolore, mobile, bouillant vers 135°. La pinacone  $\text{C}^{12}\text{H}^{26}\text{O}^2$  forme un liquide huileux, d'une odeur légèrement camphrée, qui passe à la distillation vers 252-255°. L'acide sulfurique étendu lui enlève une molécule d'eau et la convertit en une pinacoline.

L'auteur continue ses recherches.

M. WILLM, au nom de M. Ch. GIRARD et au sien, communique, pour prendre date, les premiers résultats d'un travail qu'ils ont entrepris sur la génération et sur la constitution du bleu obtenu par l'action de l'acide oxalique sur la diphénylamine, d'après le procédé de MM. Girard et de Laire. Au cours de ces recherches, ils ont trouvé, parmi les matières secondaires qui accompagnent la production du bleu, un composé cristallisant avec une grande facilité, et distillant à une température de 210 à 220°. Ce corps, soluble dans l'alcool et dans la benzine, insoluble dans l'eau, cristallise, par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, en cristaux volumineux, que M. Friedel a reconnu appartenir au type orthorhombique. L'analyse de ce composé a montré qu'il constitue la *formodiphénylamine*  $\begin{smallmatrix} (\text{C}^6\text{H}^5)_2 \\ \text{COH} \end{smallmatrix} \text{Az}$ . Ce produit se forme, du reste, avec facilité par l'action directe de l'acide formique sur la diphénylamine, avec élimination d'eau. Les réactions principales de ce composé sont les suivantes : décomposition par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  avec dégagement de CO pur ; régénération de diphénylamine par les agents réducteurs (amalgame de sodium), et par les agents oxydants (oxyde d'argent ammoniacal). La potasse et l'eau le dédoublent à 140° en acide formique et diphénylamine.

Les auteurs ont aussi préparé l'acétodiphénylamine, corps très-bien cristallisé, déjà décrit, mais qui ne paraît pas avoir été encore obtenu pur. Ils décrivent, en outre, la benzyle diphénylamine, fusible à 94-96° et distillant vers 240° dans le vide. A l'occasion de ces recherches, ils ont préparé l'oxatoluide, corps non encore décrit, fusible à 269° et distillant sans décomposition au-dessus de 360° dans le vide. Il a été préparé et analysé par un élève du laboratoire de M. Wurtz, M. POUPINEL.

Quant au bleu lui-même, M. Willm décrit la marche suivie pour purifier le produit industriel, qui constitue le sel soluble d'un acide sulfoconjugué. Le bleu obtenu directement est insoluble dans l'eau, et constitue le chlorhydrate, mal défini, d'une amine complexe, qui paraît résulter de la condensation de plusieurs résidus de diphénylamine soudés par un atome de charbon ou par un des groupes CH ou CH<sup>2</sup>. Traité à chaud par HCl sec, il fournit, en effet, un gaz brûlant avec une flamme verte, et qui est évidemment du chlorure de méthyle. De nouvelles expériences sont nécessaires pour déterminer les proportions de ce gaz. Enfin il reste à établir l'identité des bleus solubles obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur le bleu insoluble, et de l'acide oxalique sur les acides sulfoconjugués de la diphénylamine.

M. Willm termine en annonçant que ces recherches sont poursuivies au laboratoire de M. Wurtz, et que M. Girard et lui s'occupent aussi de l'action de l'acide azoteux sur le bleu, ainsi que sur les autres dérivés de la diphénylamine.

M. Wurtz entretient la Société de la suite des recherches qu'il a entreprises sur l'aldol.

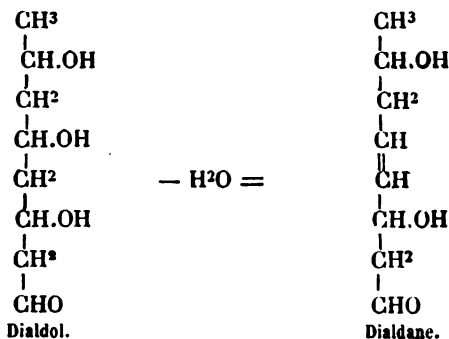
La distillation de l'aldol-ammoniacale dans un courant de gaz ammoniac, à une température comprise entre 200 et 300°, donne lieu à la formation d'une quantité notable d'eau et d'un produit oléagineux qui passe à la distillation et d'où l'acide chlorhydrique extrait une quantité notable de bases. Parmi ces chlorhydrates il y en a un qui forme avec le chlorure platinique un chloroplatinate assez peu soluble et cristallisable en beaux octaèdres réguliers. Il présente la composition du chloroplatinate de collidine.

On conçoit, en effet, la formation de la collidine par l'action de l'ammoniacale sur deux molécules d'aldol.



Les autres bases qui se forment en même temps que la base C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>Az n'ont pas encore été obtenues à l'état de pureté.

On comprendrait que la réaction qui donne naissance à l'aldol par la soudure de deux molécules d'aldéhyde, avec migration d'un atome d'hydrogène, put s'effectuer entre deux molécules d'aldol qui se souderaient par suite du déplacement d'un atome d'hydrogène. Le corps ainsi formé serait le *dialdol*, qui serait trois fois alcool et une fois aldéhyde. On n'a pas encore obtenu ce corps, mais on a isolé, analysé et étudié son premier anhydride, dont le mode de formation et la constitution peuvent être exprimés par l'équation suivante :



Il existerait entre ce corps et l'aldol la même relation qu'entre l'aldéhyde crotonique et l'aldéhyde.

La dialdane est un corps solide, fusible à 139° et passant à la distillation à 137° sous une pression de 2 centimètres de mercure. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en paillettes brillantes un peu grasses au toucher. Il est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse réduit à chaud l'oxyde d'argent avec formation d'un miroir. L'acide qui prend naissance dans cette réaction forme des sels cristallisables avec les oxydes d'argent, de sodium, de baryum, de calcium. Il est monobasique. Sa composition est exprimée par la formule  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ , la dialdane étant  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ . Sa constitution dérive de celle de la dialdane par la transformation du groupe aldéhydique CHO en carboxyle CO.OH. Il est très-acide, soluble dans l'eau et dans l'alcool et se dépose par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en magnifiques cristaux clinorhombiques fusibles à 80°. Il distille à 198° sous une pression de 2 centimètres de mercure.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**Sur le partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions (1); par M. BERTHELOT.**

1. C'est une question souvent agitée que celle du partage des acides et des bases dans les dissolutions. Berthollet, qui posa le premier la question d'une manière générale, admettait que chaque acide (et chaque base) avait dans l'action « une part déterminée par sa capacité de saturation et sa quantité », c'est-à-dire par sa masse chimique. A poids égaux, nous dirions aujourd'hui que chaque corps agit en raison inverse de son équivalent; tandis que, si les deux bases sont employées sous des poids équivalents, elles prendront chacune la moitié de l'acide antagoniste. Telle est, je crois, la traduction exacte du langage de Berthollet, lequel exclut formellement toute idée d'une affinité élective ou d'un coefficient spécifique.

Mais le partage ne peut subsister que si les deux bases et les deux sels qu'elles forment demeurent dissous : si quelqu'un de ces corps est éliminé, par volatilité ou insolubilité, un nouveau partage se reproduit au sein des liqueurs; par suite, une nouvelle élimination, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la totalité du composé éliminable soit sorti du champ de l'action chimique. Tels sont les principes de la Statique chimique de Berthollet.

Gay-Lussac invoquait le même mécanisme, en se plaçant à un point de vue différent. Il admettait dans les dissolutions une sorte de *pêle-mêle*, d'*équipollence* des bases et des acides uniformément répartis, les composés qui se manifestent ne prenant nais-

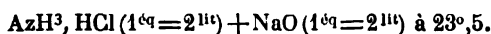
(1) Voir mes *Recherches sur le partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions* (Annales de Chimie et de Physique, 4<sup>e</sup> série, t. XXX, p. 456); *Recherches sur les acides forts et les acides faibles* (4<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 433); *Recherches sur les sels métalliques* (4<sup>e</sup> série, t. XXX, p. 145), et *Sur la redissolution des précipités* (même Recueil, 5<sup>e</sup> série, t. IV, p. 205).

sance qu'au moment où ils sont séparés par insolubilité, cristallisation ou volatilité.

2. Ce sont ces opinions que j'ai entrepris de soumettre au contrôle des méthodes thermiques, en ce qui touche les bases, comme je l'ai déjà fait pour les acides et pour les oxydes métalliques.

J'ai choisi deux bases solubles, qui dégagent des quantités de chaleur inégales en s'unissant avec un même acide, telles que la soude et l'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique; la différence entre ces quantités de chaleur, mesurées directement à 23°,5, dans des conditions données de concentration, a été trouvée égale à + 1<sup>cal</sup>,12.

Cela posé, mélangeons à équivalents égaux une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et une solution de soude, prises à la concentration et à la température définies,



*A priori*, plusieurs cas peuvent se présenter, correspondant aux diverses théories :

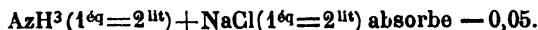
1° S'il y a partage en proportion égale (théorie de Berthollet), on devra observer un dégagement de chaleur égal à  $+\frac{1,12}{2} = 0^{\text{cal}},56$ ;

2° Si la loi du partage est différente, on observera une quantité différente, mais toujours moindre que + 1,12;

3° S'il y a équipollence, on ne devra, ce semble, observer aucun phénomène thermique, ou du moins aucun phénomène qui soit en relation avec un déplacement pur et simple;

4° Enfin, si la soude s'empare de la totalité de l'acide chlorhydrique en mettant en liberté la totalité de l'ammoniaque, on devra observer un dégagement de + 1<sup>cal</sup>,12.

3. Or l'expérience m'a donné pour cette réaction, à 23°,5 : + 1<sup>cal</sup>,07. La limite d'erreur des essais étant  $\pm 0,04$ , ce chiffre se confond avec + 1,12. La faible différence observée — 0,05 pourrait s'expliquer d'ailleurs par l'influence purement physique qu'exerce l'ammoniaque sur une solution de chlorure de sodium. En fait, à 23°,5, j'ai trouvé



Sans nous arrêter à cette faible influence secondaire, nous pou-

vons donc conclure que, la soude et l'ammoniaque étant mises à équivalents égaux en présence de l'acide chlorhydrique, la soude prend tout l'acide (ou sensiblement tout).

On peut achever de démontrer l'exactitude de cette interprétation en faisant varier les proportions relatives des corps réagissants : 1, 2, 3 équivalents d'ammoniaque en excès n'empêchent pas la décomposition totale (ou sensiblement) du chlorhydrate d'ammoniaque par la soude, comme le prouvent les mesures thermiques. Tandis que, d'après la théorie de Berthollet, la présence de 4 équivalents d'ammoniaque, par exemple, aurait dû réduire le déplacement au cinquième, et la chaleur dégagée à  $+ \frac{1,12}{5} = 0,22$ .

Est-il besoin de dire que la présence d'un excès de soude ne change non plus rien au résultat? Enfin le déplacement total peut être également vérifié en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque comme d'un excès de chlorure de sodium.

4. Cet ensemble d'observations prouve qu'il s'agit d'une réaction chimique, *limitée à un terme défini par le rapport équivalent* de la soude qui produit l'action, c'est-à-dire qu'il s'agit du déplacement pur et simple d'une base par l'autre. Les sels doubles n'y jouent aucun rôle, non plus que le changement de dissolvant, comme le démontrent, d'une part, l'absence d'influence exercée par un excès quelconque de l'un des quatre corps réagissants, et d'autre part la mesure des quantités de chaleur dégagées.

5. J'ai reproduit les mêmes expériences avec plusieurs autres sels ammoniacaux (sulfate, azotate); j'ai également opéré avec une base alcaline différente, la potasse. Les résultats s'accordant exactement avec ceux que fournit la soude, je crois superflu de les transcrire ici.

6. Non-seulement l'ammoniaque est déplacée dans ses sels dissous par la potasse et la soude, bases solubles, mais on peut également opposer l'ammoniaque à une base insoluble, telle que l'hydrate de chaux, déjà combiné avec l'acide chlorhydrique. Que doit-il arriver dans cette circonstance? D'après la théorie de Berthollet, il y aura partage au premier moment; puis la chaux, étant insoluble, devra se précipiter et, par suite, la formation s'en reproduira jusqu'à séparation totale.

Or ces prévisions sont contredites par l'expérience. En effet, l'ammoniaque ne précipite pas le chlorure de calcium, tandis

que la chaux se dissout en fait dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

S'agit-il donc ici de la formation d'un sel double? ou de l'influence exercée par un changement de dissolvant?

Pour établir la nature réelle de la réaction, j'ai fait les expériences suivantes: Je précipite la chaux dans le chlorure de calcium au moyen de la soude, opération qui a pour but d'obtenir de l'hydrate de chaux exempt de toute impureté, ce qu'il n'est pas facile de réaliser autrement; puis je redissous l'hydrate de chaux au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, employé par fractions successives, afin de trouver la limite exacte du phénomène. J'opère d'ailleurs en faisant varier les proportions relatives des composants du système. Enfin je mesure chaque fois les quantités de chaleur mises en jeu.

J'ai reconnu d'abord que la redissolution totale de 1 équivalent d'hydrate de chaux s'opère exactement (1) au moyen de 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, et cela, quels que soient les excès relatifs des quatre composants. En outre,

$$\begin{array}{l} \text{1° } \text{CaCl} (1^{\text{eq}} = 2^{\text{ut}}) + \text{NaO} (1^{\text{eq}} = 2^{\text{ut}}) \text{ absorbe } -1,18 \\ \text{2° } \text{L'addition de } \text{AzH}_3, \text{HCl} (1^{\text{eq}} = 2^{\text{ut}}) \text{ dégage } +2,24 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Cal} \\ \text{Somme } +1,06. \end{array} \right\}$$

Analysons ces résultats.

1° La première opération (précipitation de l'hydrate de chaux par la soude) est conforme à la théorie de Berthollet. Elle absorberait fort peu de chaleur (— 0, 1 à — 0, 2 au plus) si toute la chaux demeurerait dissoute. Mais la précipitation de l'hydrate de chaux donne lieu à une absorption très notable (— 1, 18); ce qui s'explique, parce que l'hydrate de chaux est un corps qui se dissoudrait dans l'eau en dégageant de la chaleur (+ 1 cal, 5 environ, d'après mes expériences, pour 1 équivalent dissous dans 20 litres d'eau). En tenant compte de la proportion de chaux demeurée dissoute dans l'eau employée, on peut vérifier que la chaleur absorbée concorde sensiblement avec la donnée précédente (2).

(1) En tenant compte de la solubilité propre de la chaux dans l'eau, qui est très-petite.

(2) Cette absorption de chaleur est due à l'intervention d'un changement d'état et aux actions propres du dissolvant. Au contraire, la réaction calculée pour les corps solides, pris dans des états physiques et chimiques corres-



2° La seconde opération (redissolution de l'hydrate de chaux dans le chlorhydrate d'ammoniaque équivalent) dégage exactement la quantité de chaleur calculée dans l'hypothèse d'une substitution pure et simple de l'hydrate de chaux, base presque insoluble, à l'ammoniaque, base soluble, dans le chlorhydrate d'ammoniaque, avec formation équivalente de chlorure de calcium dissous. En effet, cette substitution, opérée entre l'hydrate de chaux dissous et l'ammoniaque à 23°,5, dégagerait environ  $+1^{\text{cal}},10$ , chiffre auquel il convient d'ajouter  $+1,10$  pour la redissolution de la proportion d'hydrate de chaux précipité dans les conditions de l'expérience précédente ; ce qui fait en tout  $+2,20$ , d'après ma théorie. L'observation a donné  $+2,24$ , ce qui concorde aussi exactement que possible.

En outre, ces chiffres comportent une vérification : la somme algébrique des deux nombres  $-1,18 + 2,24 = +1,06$  doit concorder et concorde en effet avec la chaleur dégagée dans la réaction directe de la soude sur le chlorhydrate d'ammoniaque, soit  $+1,05$ . Les mêmes chiffres, ou sensiblement, ont été observés en présence de divers excès des composants du système.

8. Ces faits et ces mesures thermiques prouvent que les sels doubles et les changements de dissolvant ne sont pas la cause des phénomènes observés ; tandis que tout s'explique par la substitution chimique et totale de la chaux, base presque insoluble, à l'ammoniaque, base soluble, dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

On voit par là qu'une base soluble peut être déplacée dans ses sels solubles par une base insoluble, qui entre ainsi en dissolution, contrairement aux lois de Berthollet.

**Sur l'union directe du propylène avec les hydracides ;  
expériences de cours ; par M. BERTHELOT.**

J'ai montré, en 1855 et 1858, que le propylène et les autres carbures éthyléniques se combinent directement avec les hydracides pour former des éthers iodhydriques, chlorhydriques,

pondants, dégagerait de la chaleur. Le calcul en est facile pour les hydrates alcalins et terreux ; mais pour l'ammoniaque les données manquent, l'état gazeux et anhydre de cette base n'étant pas comparable à l'état solide et hydraté des alcalis fixes.

bromhydriques. C'est une méthode générale, qui a servi d'instrument à bien des travaux ultérieurs. En raison de son importance, je crois utile de décrire ici une expérience que je fais dans mes cours pour démontrer cette combinaison, à la façon de la liqueur des Hollandais.

On prend deux flacons à l'émeri, de capacité égale, de 300 centimètres environ ; on les remplit à l'avance, par déplacement, l'un de propylène pur et sec, l'autre de gaz iodhydrique, et on les conserve pour l'usage.

Au moment du cours, et lorsqu'on veut en faire l'expérience, on débouche les flacons et on pose rapidement le flacon à propylène renversé au-dessus du flacon à gaz iodhydrique, en posant l'un sur l'autre les rebords des deux goulots, de façon à mettre les deux gaz en rapport. Aussitôt un aide enroule autour de ces deux goulots une bande mince et large de caoutchouc ordinaire, de façon à clore le système et à empêcher les gaz qu'il renferme de se répandre dans l'atmosphère ; on serre la bande avec un fil de caoutchouc que l'on fixe à l'aide d'un nœud.

Toutes ces manipulations ne durent que quelques secondes. On pose alors le système sur la table du cours, le flacon à acide iodhydrique en haut, parce que ce gaz est le plus dense. Presque aussitôt commencent à ruisseler sur les parois du flacon à propylène de fines gouttelettes d'éther isopropyl iodhydrique qui se rassemble au fond. La combinaison peut être ainsi démontrée à un auditoire avec autant de netteté que la formation classique du chlorure d'éthylène. Au bout d'une demi-heure à peu près, l'éther est presque entièrement formé, et sa quantité répond à une combinaison à peu près complète des deux gaz.

**Sur les acétates d'ammoniaque ; par M. BERTHELOT.**

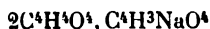
J'ai décrit dans ce recueil (t. XXII, p. 440) la préparation de l'acétate neutre d'ammoniaque,  $C^4H^4O^4 AzH^3$ . Je crois utile de donner quelques renseignements sur un acétate acide que j'ai obtenu. Ce sel, cristallisé en belles et longues aiguilles, brillantes et aplaties, s'obtient aisément en dissolvant l'acétate d'ammoniaque du commerce dans son poids d'acide acétique cristallisable. Il a donné à l'analyse, sur 100 parties :

$$AzH^3 = 9.5 \text{ et } C^4H^4O^4 \text{ libre} = 51.0$$

La formule  $3C^4H^4O^4, 2(C^4H^4O^4, AzH)^3, H^2O^2$  exige :

$$AzH^3 = 9,7 \text{ et } C^4H^4O^4 \text{ libre} = 51,3$$

Dissous dans l'acide acétique cristallisable ou formé en présence d'un excès d'acétate d'ammoniaque ordinaire, ce sel a recristallisé avec les mêmes propriétés et la même composition. Je n'ai réussi à obtenir ni un biacétate correspondant au sel acide de potasse :  $C^4H^4O^4, C^4H^3KO^4$  ; ni un triacétate répondant au sel acide de soude :



L'acétate d'ammoniaque du commerce, sur lequel j'ai opéré, répondait sensiblement à la formule :



Mais ce sel était cristallisé confusément et n'offrait pas les garanties de pureté de celui que je viens de décrire.

**Sur les produits de la distillation sèche du caoutchouc ;  
par M. G. BOUCHARDAT.**

Un certain nombre de savants ont étudié la transformation remarquable qu'éprouve le caoutchouc par la distillation, et sa transformation intégrale en produits liquides volatils (1). M. Himly et M. Greville Williams notamment ont étudié les deux produits les plus abondants de cette distillation : l'un volatil vers  $170^\circ$ , qu'ils ont nommé caoutchine, le second beaucoup plus volatil, l'isoprène.

J'ai repris l'étude de cette transformation et cherché à établir que tous ces produits et le caoutchouc lui-même sont des polymères d'un carbure générateur  $C^{10}H^8$ , isoprène de M. Greville Williams.

J'ai distillé 5 kilogrammes de caoutchouc du Para de la dernière récolte ; il est indispensable de prendre du caoutchouc nouveau, ce produit étant très-facilement oxydable et les caoutchoucs anciens donnant à la distillation des produits différents. J'ai obtenu, après de très-nombreuses rectifications, 250 gram-

(1) Faraday, *The Quarterly Journ. of Science*, etc., t. XI, p. 19.

Gregory, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XVI, p. 61.

Himly, *ibid.*, t. XXVII, p. 40.

A. Bouchardat, *Journal de Pharmacie*, 1837, p. 454.

Greville Williams, *Proceedings of the Royal Society*, 1860, t. X, p. 516.

mes environ d'isoprène  $C^{10}H^8$ , 2000 grammes de caoutchine  $C^{30}H^{16}$ , volatil de 176 à 180°, 600 grammes d'un carbure volatil de 255 à 265°, l'hévène dont la formule  $C^{30}H^{24}$  correspond à celle des essences de copahu et de cubèbes. Enfin il reste plusieurs autres composés moins volatils, de moins en moins fluides, les uns distillant encore au-dessous de 360°, probablement le carbure  $C^{40}H^{32}$ , les autres se décomposant de nouveau par la chaleur en reproduisant toute la série des carbures précédents.

Dans cette distillation, il ne se produit que de très-faibles quantités de gaz (moins de 40 litres), formés par de l'oxyde de carbone un peu de gaz de marais et environ 10 grammes de gaz absorbables par le brome, formés par un peu d'éthylène et des vapeurs d'isoprène.

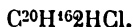
En un mot, on peut dire que le caoutchouc est un certain carbure  $n(C^{10}H^8)$  qui par la chaleur se décompose en une série particulière formée des polymères d'un seul carbure  $C^{10}H^8$ , tous les autres produits, d'ailleurs très-peu abondants, que l'on observe dans cette distillation étant dus, soit à des impuretés, soit à la destruction des produits d'oxydation du caoutchouc.

Tous ces carbures possèdent certaines propriétés de l'essence de térébenthine et de ses polymères : à savoir s'unir en proportions différentes avec l'acide chlorhydrique ; l'hévène absorbe ainsi plus de 15 % de ce gaz, ce qui correspondrait environ à la formule  $C^{30}H^{24}HCl$ . Mais ce produit, qui se décompose très-facilement par la chaleur, n'a pas cristallisé et est d'une purification très-pénible. J'ai principalement étudié la caoutchine  $C^{30}H^{16}$  et l'isoprène, c'est l'étude de ces composés qui fait l'objet principal de cette note.

La caoutchine, purifiée par de nombreuses rectifications sur le sodium après lavage à l'eau faiblement acidulée, est un liquide volatil distillant de 177 à 179°; sa densité à 0° est de 0,855 et à 20° de 0,842; il est inactif sur la lumière polarisée; il possède une odeur citronnée intense très-comparable à celle de l'iso-térébenthène, ou essence de térébenthine modifiée par la chaleur, corps dont la caoutchine se rapproche par toutes ses propriétés et en particulier par son point d'ébullition élevé, qui est le même.

Elle absorbe l'acide chlorhydrique à froid en donnant un corps liquide, déjà obtenu par Himly, de composition variable, correspondant d'après mes analyses à l'union de 1 molécule de carbure  $C^{30}H^{16}$  avec  $\frac{3}{2}$  à  $\frac{4}{3}$  d'acide chlorhydrique ; mais ce produit est

un mélange ; en effet si on le distille en diminuant la pression atmosphérique de 65 centimètres de mercure, pour éviter sa destruction par la chaleur, on en sépare un liquide volatil vers  $140^{\circ}$  et qui est formé par un monochlorhydrate  $C^{20}H^{16}HCl$ , qui reste liquide même dans un mélange de glace et de sel et qui ne renferme pas de camphre artificiel. Le résidu de la distillation, dans le vide partiel, après  $170^{\circ}$ , se prend par le refroidissement en une masse de cristaux feuilletés et nacrés de dichlorhydrate



La caoutchine se transforme presque intégralement en ce dichlorhydrate quand on la dissout dans l'éther avant de la saturer de gaz chlorhydrique. Par l'évaporation, on obtient immédiatement des cristaux que l'on purifie par expression entre des papiers et par deux cristallisations dans l'alcool. Le chlorhydrate de caoutchine possède alors toutes les propriétés du dichlorhydrate d'essence de térébenthine. Son point de fusion est le même, situé à  $50^{\circ}$  ; l'aspect des cristaux est identique ; soumis à l'action de la chaleur, il commence par fondre, puis se sublime, et si l'on chauffe davantage, il distille en perdant de l'acide chlorhydrique et donnant un produit qui ne cristallise plus ; sa composition correspond à la formule  $C^{20}H^{16}2HCl$ . 0<sup>gr</sup>,441 de matière ont fourni 0,601 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 33,7 % de chlore au lieu de 33,9 qu'exigerait la formule.

La caoutchine traitée par  $\frac{1}{20}$  de son poids d'acide sulfurique concentré s'échauffe notablement et se colore en brun. Au bout de 24 heures de contact, on constate qu'elle est complètement modifiée. Il s'est produit de l'acide sulfureux et une certaine quantité de cymène  $C^{20}H^{14}$ .

M. Greville Williams a déjà obtenu du cymène avec la caoutchine en la traitant successivement par le brome, puis par le sodium, réaction qui, répétée depuis par M. Oppenheim sur l'essence de térébenthine, a donné des résultats identiques.

Mais la majeure partie de l'essence a été transformée en carbures polymères  $C^{30}H^{24}$  et surtout en un colophène particulier solide  $C^{40}H^{32}$  qui, par distillation sèche, régénère à nouveau un carbure  $C^{20}H^{16}$ .

Les portions les plus volatiles provenant de cette action ne commencent à entrer en ébullition qu'à  $173^{\circ}$ .

Il ne paraît pas se former de térébène qui, lui, est volatil à

156°. On recueille jusqu'à 200°, puis en distillant de nouveau on obtient environ le quart du produit primitif distillant de 173 à 185°, mélange de cymène et d'un carbure  $C^{20}H^{16}$  qui n'est plus de la caoutchine. En effet, traitée par HCl en solution étherée, il fournit un monochlorhydrate qui reste liquide et que l'on sépare facilement du cymène par distillation dans le vide. On n'obtient pas de traces de cristaux ni de produits bouillant, dans ces conditions, au-dessus de 150° et renfermant 2HCl.

Il faudrait obtenir de grandes quantités de ce carbure modifié et de son chlorhydrate pour déterminer s'il est réellement distinct du térébène qui se forme dans les mêmes conditions avec l'essence de térébenthine. Il en diffère par son point d'ébullition, de 25 à 30° plus élevé, et parce qu'il ne fournit pas de chlorhydrate cristallisé décomposable par l'eau en donnant un camphène particulier; mais ces caractères mériteraient d'être étudiés à nouveau.

Dans une prochaine note, j'étudierai les autres carbures provenant de la distillation du caoutchouc et je poursuivrai l'examen des dérivés de la caoutchine.

**Sur la synthèse d'un terpillène ou carbure camphénique ;**  
par M. G. BOUCHARDAT.

On a cherché à interpréter les réactions de l'essence de térébenthine et celles de ses dérivés en admettant dans ces composés l'existence de groupements particuliers du carbone et de l'hydrogène. M. Berthelot (1), guidé par les résultats que fournit l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique, et spécialement la formation de l'hydrure d'amylène  $C^{10}H^{12}$ , avec tous les carbures camphéniques, a regardé ces carbures comme des polymères d'un certain carbure générateur  $C^{10}H^8$ ; d'autres chimistes, en se basant sur l'étude des seuls produits d'oxydation de ces composés et de leurs dérivés les plus prochains, les ont au contraire rattachés à la benzine. Il m'a semblé que des expériences de synthèse en partant en particulier du carbure  $C^{10}H^8$  pouvaient seuls trancher la question, à la condition d'obtenir par les métamorphoses de ce carbure des composés parfaitement définis et cristallisés, déjà connus comme susceptibles d'être préparés avec l'essence de térébenthine elle-même. J'ai étudié le carbure  $C^{10}H^8$ , isoprène

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XI, p. 189, 1869.

de M. de Greville Williams (1), qui se rencontre dans les produits de la distillation du caoutchouc.

En effet, j'ai cherché à déterminer la polymérisation de l'isoprène, sans faire intervenir d'agents capables de détruire les carbures camphéniques qui pourraient provenir de la réaction. Dans ce but, j'ai soumis l'isoprène, dans des tubes scellés, à une température comprise entre 280 et 290°, pendant dix heures et à l'abri des moindres traces d'air, dans une atmosphère de gaz carbonique.

Il ne se forme pas de gaz dans cette action. Le produit qui a subi l'action de la chaleur a changé complètement d'aspect ; il est devenu moins fluide, visqueux ; sa densité a augmenté ; enfin il ne bout plus à une température constante de 38 degrés.

Par la distillation, on recueille trois produits principaux, savoir : 1° une certaine proportion du carbure primitif inaltéré, 2° un carbure volatil entre 170 et 185° ; 3° des produits de condensation à points d'ébullition plus élevés renfermant une certaine quantité d'un carbure  $C^{30}H^{24}$  et principalement un carbure solide incristallisable, le colophène, qui par la distillation se dédouble aux environs de 300° en carbures plus volatils : j'ai principalement étudié le produit volatil entre 170 et 185°. La plus grande partie distille de 176 à 181°. Il possède alors une odeur agréable ; l'odeur spéciale alliagée de l'isoprène a disparu et fait place à une odeur citronnée très-intense, se rapprochant de celle que possède l'isotérébenthène ou essence de térébenthine modifiée par la chaleur : sa densité est de 0,866 à zéro, de 0,853 à + 21°. Sa composition répond exactement à la formule  $C^{20}H^{16}$  ; 0<sup>gr</sup>,218 de matière ont fourni 0,234 d'eau et 0<sup>gr</sup>,705 d'acide carbonique, ce qui donne en centièmes

|         |      |      |
|---------|------|------|
| C ..... | 88,2 | 88,2 |
| H.....  | 11,9 | 11,7 |

Ce composé s'altère rapidement à l'air en absorbant l'oxygène à la façon des térébenthènes ; il est privé de pouvoir rotatoire.

La réaction la plus caractéristique est celle du gaz chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique se combine directement au nouveau carbure pur ou mieux dissous dans l'éther. Après l'évaporation de l'éther, il reste, à la température de 20 à 22°, un corps huileux

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. x, p. 516, 1880.

renfermant une très-notable proportion de chlore combiné et qui est un mélange d'au moins deux matières distinctes. J'ai soumis ce produit à la distillation dans le vide partiel, sous une pression de 14 centimètres de mercure.

On sépare ainsi d'abord un composé qui reste liquide même dans un mélange réfrigérant et bouillant dans ces conditions de pression vers  $145^{\circ}$ ; sa composition se rapproche de celle d'un monochlorhydrate  $C^{20}H^{16}, HCl$ . La température du liquide qui distille monte rapidement à  $175-180^{\circ}$ , point où elle reste stationnaire; il se fait en même temps une faible destruction du composé qui se traduit par un dégagement de gaz chlorhydrique. En s'arrêtant à ce point, il reste dans la cornue une substance qui, le plus souvent à la température ambiante de  $20^{\circ}$ , reste liquide et n'abandonne pas de cristaux; mais il suffit de la maintenir dans un mélange réfrigérant à  $-10^{\circ}$  pour en déterminer la solidification complète. Quelquefois cette solidification ne se produit pas encore, on la détermine en ajoutant des traces du corps déjà isolé, ou même du chlorhydrate  $C^{20}H^{16}2HCl$  préparé au moyen de l'essence de térébenthine. On sépare rapidement les cristaux du liquide en les comprimant à basse température; on les purifie ensuite en les faisant cristalliser dans l'éther, comprimant de nouveau les cristaux et les faisant recristalliser.

Ils possèdent alors toutes les propriétés du chlorhydrate de terpilène; ces cristaux fondent à  $+49^{\circ},5$ ; le liquide fondu se prend en masse vers  $43^{\circ}$ . Ils renferment 33,75 de chlore, 57,3 de carbone, 8,9 d'hydrogène, ce qui correspond à la formule  $C^{20}H^{16}2HCl$ ; enfin ils sont isomorphes et probablement identiques avec le dichlorhydrate d'essence de térébenthine ou chlorhydrate de terpilène. Cette identité est confirmée fortement par l'action propre du dichlorhydrate préparé avec l'essence de térébenthine pour déterminer la cristallisation de mon nouveau dichlorhydrate, dans les conditions de surfusion, comme il a été dit plus haut. Le chlorhydrate de caoutchine  $C^{20}H^{16}2HCl$  en détermine également la cristallisation. Ajoutons enfin qu'à l'aide de ce dichlorhydrate, il est facile de régénérer le terpilène  $C^{20}H^{16}$ , composé isomérique avec l'essence de térébenthine et que l'on peut en dériver, en fixant l'état moléculaire du carbure par sa combinaison avec deux molécules d'acide chlorhydrique.

En résumé, l'isoprène, carbure qui ne renferme que 10 équivalents de carbone, donne, en se condensant par l'action de la



chaleur seule, un carbure renfermant le double de carbone, et dont les dérivés sont identiques avec ceux du *terpilène*. Ces faits suffisent, à mon avis, pour établir que ce *terpilène* et les carbures camphéniques dont il dérive, tels que l'essence de térébenthine, l'essence de citron, les différents carbures  $C^{20}H^{16}$  contenus dans les essences naturelles, modifiées dans l'acte de la combinaison chlorhydrique, que tous ces carbures, dis-je, sont des polymères  $(C^{10}H^8)_2 = C^{20}H^{16}$  de certains carbures de la formule  $C^{10}H^8$  ; ils le sont au même titre que la benzine dérive de 3 molécules d'acétylène condensées en une seule. Je m'occupe en ce moment de reproduire un camphène cristallisé appartenant au type du monochlorhydrate d'essence de térébenthine  $C^{20}H^{16}HCl$ , au moyen du même carbure générateur  $C^{10}H^8$ . J'étudie au même point de vue les produits de condensation du valérylène  $C^{10}H^8$  et de divers autres carbures de même formule.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France.

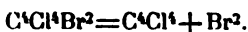
**Éthylène chlorobromé : isomérisie de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré ; par M. Edme BOURGOIN.**

En faisant réagir le chlore sur le perbromure d'acétylène, j'ai découvert un corps cristallisé que je propose d'appeler chlorure d'éthylène chlorobromé. Il possède la même composition que le bromure de chloréthose ou bromure d'éthylène perchloré. D'après l'action de la chaleur, j'ai émis l'opinion que ces deux composés étaient probablement isomériques et non identiques (1). Le présent travail a pour but de démontrer cette isomérisie et de faire connaître un nouveau dérivé de l'éthylène, l'éthylène chlorobromé.

Le bromure de chloréthose a été obtenu en exposant au soleil un mélange à poids égaux de brome et d'éthylène perchloré, d'après la méthode de M. Malaguti. Au bout de quelques minutes, le tout se prend en une masse cristalline, que l'on purifie par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther. A l'évaporation spontanée, on obtient une belle cristallisation en lames rectangulaires tout à fait pures.

Chauffé en vase clos vers  $185^{\circ}$ , le bromure de chloréthose abandonne du brome qui vient se condenser dans les parties froides de l'appareil :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. iv, p. 420. — 1875.

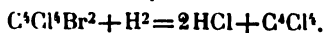


Lorsqu'on le chauffe entre 140° et 150° avec le double de son poids d'aniline commerciale, bouillant à 185-186°, il se manifeste une réaction très-énergique : il passe à la distillation de l'éthylène perchloré, tandis qu'il reste dans la cernue du bromhydrate de rosaniline :



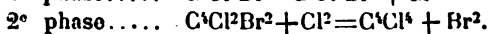
Cette réaction est très-nette ; elle donne de l'éthylène perchloré parfaitement pur (1).

Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et du zinc, le brome est également enlevé :



Le chlorure d'éthylène chlorobromé se comporte d'une façon différente sous l'influence des mêmes réactifs.

Soumis à l'action de la chaleur, il dégage du chlore vers 185°. En vase clos et à une température peu supérieure, le chlore finit par mettre à son tour du brome en liberté. Contrairement à ce que l'on observe avec le bromure de chloréthose, il y a donc ici deux phases successives :



L'action d'un mélange d'aniline et de toluidine est tout aussi caractéristique. La décomposition est même plus facile que celle du bromure de chloréthose, car elle commence au voisinage de 100°. On porte graduellement la température jusqu'à 170°, afin de recueillir tous les produits volatils qui prennent naissance. On lave le liquide distillé avec de l'acide sulfurique étendu pour enlever la petite quantité d'aniline qui a été entraînée ; on le distille ensuite en rejetant ce qui passe au-dessous de 130°.

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, il se prend en une masse cristalline que l'on égoutte avec soin.

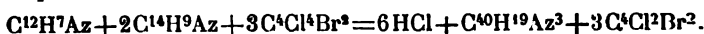
Cette dernière opération, analogue à celle qui sert à purifier l'acide acétique cristallisable, doit être exécutée rapidement, car la liquéfaction totale a lieu à une température inférieure à zéro.

Le corps ainsi préparé est de l'éthylène chlorobromé :

(1) Voyez *Bulletin*, t. xxiii, p. 344



Il prend naissance d'après l'équation suivante :



Voici son analyse :

- I. 0,575 ont donné, par le chromate de plomb, 0,193 d'acide carbonique;
- II. 0,463 ont donné 0,156 d'acide carbonique;
- III. 0,406 ont fourni 1,055 d'un mélange de chlorure et de bromure d'argent.

D'où l'on déduit, en centièmes :

|                 | Théorie  | I        | II      | III.  |
|-----------------|----------|----------|---------|-------|
| C <sup>4</sup>  | 9,41.... | 9,15.... | 9,2.... | "     |
| Cl <sup>2</sup> | 27,84    | 90,59    | "       | 90,54 |
| Br <sup>2</sup> | 62,75    |          |         |       |

L'éthylène chlorobromé est un liquide limpide, incolore, très-réfringent, qui se concrète en cristaux à quelques degrés au-dessous de zéro. Sa saveur est sucrée, puis piquante et désagréable. Il possède une odeur éthérée qui rappelle celle du chloroforme.

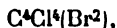
Par ses propriétés physiques, comme par sa composition, il établit le passage entre l'éthylène perchloré, qui reste liquide à une basse température, et l'éthylène perbromé, qui est solide à la température ordinaire.

Il s'unit au chlore, de manière à reproduire le corps qui lui a donné naissance. Avec le brome, la combinaison s'effectue rapidement sous l'influence des rayons solaires ; il en résulte un corps cristallisé, le bromure d'éthylène chlorobromé :



Je ne suis pas parvenu à le combiner à l'iode ; sous ce rapport, il se comporte comme l'éthylène perchloré, qui ne paraît pas susceptible de s'unir à cet élément ; du moins toutes les expériences que j'ai tentées dans cette direction ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Les faits qui précèdent établissent d'une façon très-nette l'isométrie du bromure de chloréthrose avec le chlorure d'éthylène chlorobromé. Le premier de ces composés étant représenté, en équivalents, d'après son mode de formation, par la formule :

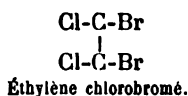
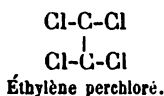


Le second aura pour formule :

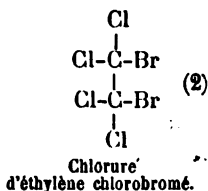
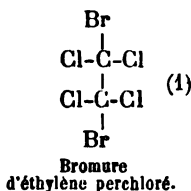


On peut aussi, dans la théorie atomique, se rendre compte de cette isomérisie d'une manière qui diffère peu, du reste, de la précédente, en admettant que les atomes de chlore et de brome sont diversement groupés autour des deux atomes de carbone.

En effet, d'après la formule généralement admise de l'éthylène, on peut représenter l'éthylène perchloré et l'éthylène chlorobromé par les formules suivantes :



D'après cela, le bromure d'éthylène perchloré et le chlorure d'éthylène chlorobromé seront représentés ainsi qu'il suit :



Sous l'influence de la chaleur, ou par l'action réductrice d'un mélange d'aniline et de toluidine, le bromure d'éthylène perchloré abandonne son brome, tandis que, dans les mêmes conditions, le chlorure d'éthylène chlorobromé perd le chlore fixé aux extrémités de la chaîne moléculaire.

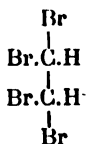
Je dois faire remarquer que les formules (1) et (2) ne sont pas en harmonie avec les opinions les plus répandues sur l'atomicité, car elles conduisent à la même expression :



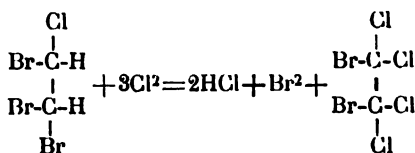
Cependant, il ne me paraît pas possible d'adopter la formule (3), à moins de faire de l'arbitraire ou d'admettre une migration d'atomes dans la molécule. En effet, le corps (2) tire son origine de l'acétylène :



Lequel, sous l'influence du brome, donne du perbromure d'acétylène :



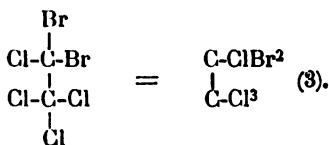
Or, ce composé, traité par le chlore, donnant de l'acide chlorhydrique, il est naturel d'admettre que le chlore prend la place de l'hydrogène. Le gaz déplace également les deux atomes de brome placés aux extrémités de la chaîne moléculaire, et non les deux atomes intermédiaires, car autrement on retomberait sur la formule (1). On a donc :



La question serait tranchée si l'on parvenait à découvrir un troisième isomère répondant, en équivalents, à la formule :



Il répondrait sans doute à l'éther bromhydrique bromé dans lequel l'hydrogène serait remplacé par du chlore ; en tout cas, il devrait perdre à la fois du chlore et du brome sous l'influence de la chaleur ou des agents réducteurs. Ce nouveau corps aurait alors, en atomes, la formule suivante :



**Nature du principe astringent du bois d'acajou ;**  
par MM. LATOUR et Paul CAZENEUVE.

Nous avons reconnu que l'astringence du bois d'acajou est due à des principes identiques à ceux du cachou. Le bois d'acajou contient en effet de la catéchine et divers produits congénères ou dérivés, moins bien définis.

On peut extraire la catéchine du bois d'acajou de la façon suivante :

On verse du sous-acétate de plomb dans un infusé aqueux de bois d'acajou jusqu'à décoloration de tous les produits colorés. On s'arrête alors, on filtre. Le liquide incolore est additionné d'une nouvelle quantité de sous-acétate de plomb qui forme un précipité parfaitement blanc, combinaison plombique de catéchine. Recueilli, lavé rapidement à l'eau distillée bouillante, le catéchate de plomb est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir, on filtre, on évapore rapidement dans un courant d'acide carbonique. Le liquide suffisamment concentré laisse déposer la majeure partie de la catéchine par refroidissement. Il faut avoir eu soin de bien dépouiller la laque plombique de l'excès de sous-acétate de plomb, afin que les liqueurs après le courant de  $H^2S$  ne contiennent pas d'acide acétique, qui dissoudrait la catéchine et s'opposerait subséquemment à sa cristallisation.

La catéchine recueillie, lavée à l'eau distillée froide préalablement bouillie, est desséchée rapidement dans le vide.

Elle est cristallisée sous le microscope, fond à  $217^{\circ}$ , après dessiccation à  $100^{\circ}$ .

L'analyse élémentaire du produit séché dans le vide sur l'acide sulfurique a donné :

|                 |   |        |
|-----------------|---|--------|
| Carbone.....    | = | 59,43  |
| Hydrogène ..... | = | 5,00   |
| Oxygène.....    | = | 35,57  |
|                 |   | <hr/>  |
|                 |   | 100.00 |

La formule atomique  $C^{20}H^{20}O^9$  exigerait :

|                 |   |        |
|-----------------|---|--------|
| Carbone.....    | = | 59,44  |
| Hydrogène ..... | = | 4,95   |
| Oxygène.....    | = | 35,61  |
|                 |   | <hr/>  |
|                 |   | 100.00 |

Notre formule coïncide avec celle de Zwenger, qui a opéré sur une substance séchée à  $100^{\circ}$  ayant perdu 4 %. Le chimiste allemand donne la formule  $C^{20}H^{18}O^8$ . Notre formule serait



Notons que le point de fusion coïncide avec celui donné par Zwenger, et que les caractères généraux de notre produit se confondent avec ceux de la catéchine du cachou.

On pourrait encore extraire la catéchine du bois d'acajou en traitant par l'éther anhydre, exempt d'alcool, le bois séché à basse température. On évapore, on reprend par l'eau distillée bouillante; on filtre sur un filtre mouillé pour séparer la matière grasse, on laisse cristalliser par refroidissement la catéchine que l'on recueille et que l'on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

**Action des chlorures à radicaux alcooliques sur les monamines primaires et secondaires; par Ch. GIRARD.**

J'ai déjà signalé dans une première note, lors de la formation de la méthyldiphénylamine, de l'éthyldiphénylamine et de l'amyl-diphénylamine, l'action des chlorures alcooliques à l'état naissant sur la diphénylamine. J'ai répété les mêmes réactions sur la dicrésylamine solide ( $\alpha$ ); point de fusion 77-78°. A cet effet, j'ai chauffé dans un autoclave parfaitement émaillé, pendant 10 à 12 heures, à une température de 250 à 280°, un mélange de :

|                                        |              |
|----------------------------------------|--------------|
| Dicrésylamine solide ( $\alpha$ )..... | 100 grammes. |
| Acide chlorhydrique (densité 1,17) ..  | 60 —         |
| Alcool méthylique pur.....             | 22 —         |

La pression atteint 20 atmosphères environ, on laisse refroidir, on décante, on traite par la soude caustique, en chauffant légèrement; puis on fractionne en distillant dans le vide. La dicrésylamine  $\alpha$  ne formant pour ainsi dire plus de combinaison avec les acides, sa séparation de la méthyldicrésylamine ne peut plus s'effectuer comme celle de la diphénylamine et de la méthyldiphénylamine par l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec sur la solution benzinique de ces bases.

La méthyldicrésylamine se présente sous l'aspect d'une masse huileuse distillant dans le vide sous une pression de 0,020<sup>mm</sup> de mercure à 235-240°. Elle ne forme plus de sels avec les acides. L'acide chromique en solution aqueuse, l'acide nitrique concentré ne produisent qu'une coloration jaune verdâtre. L'acide sulfurique concentré la dissout à chaud, elle est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther.

L'éthyldicrésylamine et l'amyl dicrésylamine ont été préparés de la même manière en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique ou amylique; pour ce dernier corps, on peut également

employer directement le chlorure d'amyle en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.

L'éthyldicrésylamine est un liquide huileux, épais, distillant dans le vide sous une pression de 0,020<sup>mm</sup> de mercure, vers 255-260°. Ce corps présente les mêmes caractères que la méthyldicrésylamine.

L'amyldicrésylamine se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse, distillant vers 290 à 300°, sous une pression de 0,015<sup>mm</sup> de mercure. Comme ses homologues inférieurs, elle ne se combine plus avec les acides. L'acide nitrique concentré, l'acide chromique, ne donnent plus de colorations distinctes. Chauffées avec l'acide oxalique, ces diverses monamines tertiaires ne produisent qu'une masse verdâtre, virant rapidement du brun jaune au brun acajou.

En terminant, je ferai remarquer que M. de Laire et moi avons déjà signalé depuis longtemps que le chlorhydrate d'aniline se dissociait, à la température de 280°, en aniline, diphénylamine et acide chlorhydrique. C'est en se basant sur cette propriété que l'un de nous a eu alors l'idée de faire réagir directement les chlorures alcooliques à l'état naissant en présence de l'eau sur les monamines primaires et secondaires. Ainsi, il suffit de chauffer sous pression à 190-200°, un mélange de :

|                                        |              |
|----------------------------------------|--------------|
| Aniline pure.....                      | 100 parties. |
| Acide chlorhydrique (densité 1,17).... | 120 —        |
| Alcool méthylique pur.....             | 38 —         |

pour obtenir la méthylaniline. En doublant la proportion d'alcool méthylique, on n'obtient presque exclusivement que la diméthylaniline, la substitution dans ce cas ne paraissant pas aller au delà.

On transforme encore complètement en bases méthyliques le chlorhydrate d'ammoniaque, en le chauffant pendant 10 à 12 heures à 260-270°, avec un excès d'alcool méthylique et une petite quantité d'acide chlorhydrique. Cette réaction est tellement nette qu'elle permet de préparer industriellement les différentes bases méthyliques.

Ce travail a été fait au Collège de France, dans le laboratoire de M. Berthelot.



**Sur deux butylènes isomériques obtenus dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique de fermentation ; par M. NEVOLE.**

Je m'étais proposé d'étudier comparativement les deux isomères du butylène provenant de l'alcool butylique de fermentation et surtout de préparer les glycols correspondants. Le premier de ces butylènes fut découvert par M. Wurtz dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique et donne un bibromure bouillant à 158-159°; l'autre fut préparé pour la première fois par M. Boutlerow par la décomposition du bromure de butyle par la potasse alcoolique et fournit un bibromure bouillant à 147-148°.

L'alcool butylique qui a servi à mes recherches fut retiré de l'alcool amylique brut par une série de distillations fractionnées avec l'appareil à 3 boules imaginé par MM. Henninger et Le Bel. Au moyen de cet appareil, je suis arrivé à obtenir en partant de dix litres d'alcool amylique brut, contenant très-peu d'alcools éthylique et propylique, après six distillations fractionnées, à peu près 1,200 grammes d'alcool butylique de fermentation bouillant entre 107,5-109°. C'est sur cet alcool que j'ai fait réagir le chlorure de zinc pulvérisé et parfaitement sec en suivant les indications de M. Wurtz ; mais les résultats obtenus ne sont pas favorables. J'ai fait varier la quantité du chlorure de zinc entre une et trois parties pour une partie d'alcool et j'ai abandonné le mélange pendant 2 à 6 jours en l'agitant de temps en temps. Lorsqu'on chauffe ensuite légèrement, il se dégage, indépendamment du butylène, qu'on condense dans du brome, une quantité peu notable d'hydrure de butyle non absorbable par le brome. La quantité du bromure obtenu était toujours très-faible tandis qu'il se formait en même temps, selon que l'on a chauffé plus ou moins brusquement, des quantités variables, mais toujours grandes, d'hydrocarbures liquides.

J'ai essayé en vain d'en séparer un dibutylène ; le point d'ébullition du produit s'élevait pendant la distillation très-vite à 160-170° et la plus grande partie passait entre 170° et 350 à 400°; cette dernière était probablement formée de polybutylènes résultant de la condensation de plusieurs molécules de butylène.

Quoique j'aie beaucoup varié les conditions de mes expériences, je ne suis pas parvenu à améliorer le rendement en bromure de butylène, qui était très-minime, et j'ai dû par conséquent aban-

donner le projet de préparer le glycol correspondant à ce bromure, d'autant plus que celui-ci n'était pas un produit homogène.

En soumettant à la distillation fractionnée le bromure brut, j'ai remarqué qu'il y avait une portion relativement assez notable qui passait au-dessous de  $158^{\circ}$ . Je l'ai mise à part et en la distillant de nouveau j'ai observé que le thermomètre reste stationnaire à  $147-148^{\circ}$  et ensuite à  $152-153^{\circ}$ . En supposant que la fraction de  $147-148^{\circ}$  pouvait contenir le bibromure de l'autre isomère du butylène, j'ai essayé, par une série des distillations fractionnées au moyen d'un appareil perfectionné, de faire disparaître la fraction intermédiaire de  $152-153^{\circ}$ , mais je n'ai pas réussi; cette portion restait toujours la plus considérable, pendant que la fraction de  $147-148^{\circ}$  était la plus petite. Plusieurs dosages de brome donnaient en moyenne les chiffres suivants :

Pour la fraction de  $147-148^{\circ}$ , 75,65 % de brome.

—  $152-153^{\circ}$ , 74,20 % —

—  $158-159^{\circ}$ , 74,10 % —

La théorie exige pour  $C^4H^8Br^2$ , 76,92 % Br et pour  $C^3H^6Br^2$ , 79,2 % Br.

La quantité de substance dont je disposais étant trop petite, il m'était impossible de mettre hors de doute, par une suite de distillations fractionnées, si la portion de  $147-148^{\circ}$  était l'isomère bouillant à  $147-148^{\circ}$ , contenant un peu de bromure de propylène (dont la présence n'a rien d'étonnant puisqu'il est impossible d'obtenir par distillation fractionnée un alcool butylique parfaitement pur) ou si ce n'était qu'un mélange de bromure de propylène bouillant à  $142^{\circ}$  et de bromure de butylène bouillant à  $158^{\circ}$ . Pour résoudre la question, j'ai préparé un mélange de 4 grammes de bromure de butylène bouillant à  $141-142^{\circ}$  et de 10 grammes de bromure de butylène bouillant à  $158-159^{\circ}$ , et je l'ai soumis à une série de distillations fractionnées; je n'ai pas réussi à faire disparaître les fractions intermédiaires; la quantité la plus notable passait entre  $156-160^{\circ}$  (à peu près la moitié du mélange employé), ensuite il y avait une fraction de  $150-154^{\circ}$ , presque le tiers du liquide primitif, le reste passait de  $142-146$  et  $146-150^{\circ}$ . J'ai recueilli ce qui passait de  $146-150$  et de  $152-158$  et j'ai soumis les fractions à l'analyse :

La fraction de  $146-150^{\circ}$  contenait en moyenne 77,13 % Br.

—  $152-153^{\circ}$  — 76,75 % —

Ces chiffres différant beaucoup de ceux que j'avais trouvés

précédemment pour des fractions analogues obtenues avec les bromures dérivés de l'alcool butylique, je me crois autorisé à conclure qu'il se forme par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique de fermentation deux butylènes isomères, l'un en plus grande quantité donnant avec le brome un bibromure bouillant à 158-159°, l'autre en quantité beaucoup moins considérable donnant un bibromure bouillant à 147-148°; celui-ci est très-probablement identique avec le pseudo-butylène de M. Boutlerow.

Je suis actuellement occupé de préparer le glycol correspondant à ce dernier pour l'étudier et pour le comparer au glycol butylique qui a été préparé par M. Wurtz en partant du butylène provenant de la décomposition de l'alcool amylique de fermentation par la chaleur.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

**Sur la localisation de l'arsenic dans les divers tissus des animaux empoisonnés ;** par D. SCOLOSUBOFF, médecin à Moscou.

Les paralysies et l'atrophie musculaires, que l'on remarque sur les extrémités des animaux ou des malades qui ont été soumis aux préparations arsenicales, m'avaient fait penser que l'arsenic se localisait peut-être dans les muscles, et c'est pour soumettre cette hypothèse au contrôle de l'expérience que j'ai fait de nombreuses recherches physiologiques et chimiques dans le laboratoire et sous la direction de M. le professeur A. Gautier, à qui j'exprime ici toute ma gratitude.

Il résulte des expériences que je vais exposer que l'arsenic, loin de se localiser dans les muscles, se condense tout spécialement dans le tissu nerveux, et qu'il n'envahit que consécutivement le foie et les muscles.

Mes recherches ont été faites sur des chiens, des lapins, des cobayes, des grenouilles. Les premiers de ces animaux surtout peuvent impunément absorber des quantités énormes d'acide arsénieux qui sont, pour un même poids d'animal, inoffensives à des doses de 15 à 18 fois plus fortes que les doses mortelles pour l'homme. Le chien augmente de poids, en général, et ne présente de dégénérescence graisseuse ni du foie, ni des muscles, quoiqu'il se soit localisé dans son cerveau et sa moelle des quantités notables d'arsenic. Les animaux en expérience prenaient leur nourriture ordinaire additionnée d'un volume connu de solution titrée d'arsénite de soude.

Pour retirer l'arsenic des tissus, après avoir essayé diverses méthodes classiques (procédés de Woehler, de Malagutti et Sarzeau, modifiés par Béchamp, de Duflos et de Millon), j'ai eu recours à une nouvelle méthode qui m'a été indiquée par M. Gauthier, et qu'il décrira ailleurs. En quelques mots, elle consiste à dissoudre la matière organique dans l'acide nitrique mêlé d'un peu d'acide sulfurique, à dessécher presque, à ajouter alors un peu d'acide sulfurique, à chauffer jusqu'à ce que les vapeurs d'acide sulfurique commencent à se dégager, et à ajouter alors, goutte à goutte, de l'acide azotique pur. Cela fait, on chauffe jusqu'à commencement de carbonisation, et l'on épuise le tout par l'eau bouillante ; la liqueur, traitée à chaud et longtemps par l'hydrogène sulfuré, laisse précipiter le sulfure d'arsenic, que l'on transforme par les moyens ordinaires en acide arsénique et qu'on verse dans l'appareil de Marsh (1).

Le tableau suivant donne les quantités d'arsenic métallique retirées de 100 parties fraîches de divers organes (2) chez les animaux soumis à l'action continue de l'arsenite de soude :

|                           | Boule-dogue<br>ayant pris, durant<br>34 jours, des<br>doses croissantes<br>d'acide<br>arsénieux<br>depuis 0gr,005<br>jusqu'à<br>0gr,150 par jour.<br>Bien portant. | Lapin de 1700 gr.<br>ayant pris,<br>durant 15 jours,<br>des doses<br>croissantes<br>d'acide arsénieux<br>de 0gr,005<br>à 0gr,05.<br>Mort le 15 <sup>e</sup> jour. | Chien griffon<br>ayant pris,<br>pendant 32 jours,<br>des doses<br>croissantes<br>d'acide arsénieux<br>de<br>0gr,005 à 0gr,060<br>Tué par une<br>saignée artérielle<br>à blanc. |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 100 gr. de muscles frais. | 0gr,00025                                                                                                                                                          | Anneau très-faible                                                                                                                                                | 0,00210                                                                                                                                                                        |
| 100 gr. de foie.....      | 0gr,00271                                                                                                                                                          | Anneau faible.                                                                                                                                                    | Indosable.                                                                                                                                                                     |
| 100 gr. de cerveau.....   | 0gr,00885                                                                                                                                                          | 0,00594                                                                                                                                                           | 0,00422                                                                                                                                                                        |
| 100 gr. de moelle.....    | 0gr,00933                                                                                                                                                          | Anneau énorme.                                                                                                                                                    | Fort anneau                                                                                                                                                                    |

(1) On n'obtient jamais, même en ajoutant un peu de sucre, comme l'indique Blondlot, tout l'arsenic sous forme d'anneau arsenical dans le tube de l'appareil chauffé sur une grande longueur. Mais les quantités d'hydrogène arséné solide qui se déposent sur le zinc sont très-faibles quand on emploie toutes les précautions nécessaires et n'empêchent pas que les poids relatifs des anneaux formés ne soient comparables.

(2) On ne retrouve, pour ainsi dire, nulle part de dosages d'arsenic chez les animaux empoisonnés. A ce point de vue, les chiffres que je donne ici peuvent avoir aussi quelque intérêt.

On voit, par ces nombres, que c'est surtout dans la substance nerveuse que se concentre le poison. Pour le premier de ces animaux, la quantité d'arsenic retirée de 100 grammes de muscles frais étant égale à 1 ; celle de 100 de foie égale 10,8 ; celle de 100 de cerveau, 36,5 ; celle de 100 de moelle égale 37,3. Pour le chien griffon, les quantités d'arsenic retirées du muscle et du cerveau ne sont pas dans les mêmes rapports, mais les expériences ont été faites ici par deux méthodes différentes.

Les résultats sont plus frappants peut-être dans les empoisonnements aigus. On les obtenait en injectant sous la peau de l'animal des doses connues d'arsénite de soude. Un bouledogue de 11 kilogrammes, ayant ainsi reçu 0<sup>gr</sup>,15 d'acide arsénieux, mourut en 17 heures. L'anneau arsenical du cerveau était très-fort, moindre pour la moelle, à peine sensible pour le foie et les muscles. Un chien griffon du même poids, ayant reçu en injection dans le tissu cellulaire 0<sup>gr</sup>,10 d'acide arsénieux à l'état d'arsénite, est mort en 17 heures et demie. L'anneau du cerveau a pesé, pour 100 grammes de parties fraîches, 0<sup>gr</sup>,00117. L'anneau provenant de 200 grammes de son foie, quoique bien visible, n'était pas dosable ; celui des muscles était presque invisible.

Nous voyons donc que l'arsenic se localise tout spécialement dans le tissu nerveux des animaux empoisonnés, et que dans les empoisonnements aigus, qui sont les plus fréquents, l'expert-légiste devra rechercher ce métalloïde surtout dans le cerveau des victimes, le foie, quand les accidents sont très-rapides, pouvant quelquefois n'en point contenir.

C'est par l'action des centres nerveux sur les organes périphériques que doivent s'expliquer, chez les individus soumis aux arsenicaux, l'atrophie et la paralysie musculaires ; ainsi que les aberrations de sensibilité que l'on observe surtout sur les extrémités des sujets soumis à l'action de ce terrible poison.

La localisation de l'arsenic dans le tissu nerveux pourrait s'expliquer peut-être par la substitution de ce métalloïde au phosphore dans les lecithines cérébrales. C'est là une hypothèse qui concorde assez bien avec mes expériences et avec ce que l'on sait du rôle chimique de l'arsenic, hypothèse que M. Gautier se propose de soumettre au contrôle d'expériences nouvelles.

**Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins industriels ; par MM. B. DELACHANAL et A. HERNET.**

(Laboratoire des hautes études de l'École Centrale.)

Dès que la fabrication des sulfocarbonates a commencé à prendre un caractère industriel, M. Dumas s'est occupé de rechercher une méthode d'essai ou d'analyse qui permit d'en apprécier facilement et exactement le titre en sulfure de carbone et d'en régler l'emploi et le débit. Le premier qui ait été mis en usage dans son laboratoire reposait sur leur conversion en sulfo-cyanure au moyen du sulphydrate d'ammoniaque.

Ce procédé était un peu lent : il fut remplacé par un autre qui consistait à décomposer le sulfocarbonate par l'acide oxalique, et à recueillir le sulfure de carbone dans l'alcool ; mais la séparation et le dosage du sulfure de carbone offraient quelques incertitudes. En remplaçant l'alcool par une huile fixe, elles ont disparu.

Le titre des sulfocarbonates était essentiel à obtenir facilement pour éviter les mécomptes résultant de l'emploi de matières contenant de faibles proportions de ces sels.

En fait, on a livré ou proposé à la consommation des sulfocarbonates variant de 0 à 20 % en sulfure de carbone. Employés à dose égale, les effets de ces produits ont pu se montrer tantôt nuls, tantôt meurtriers pour la vigne. L'attention de M. Dumas a été excitée, en outre, depuis quelque temps sur une circonstance remarquée par M. Mouillefert, savoir que les sulfocarbonates les plus riches en sulfure de carbone ne paraissaient pas toujours les plus constants dans leurs effets. En conséquence, l'un de nous fut chargé de poursuivre, à Cognac, des études sur un plan déterminé et d'essayer l'action sur la vigne de sulfocarbonates bien connus, avec addition de substances qu'on avait lieu de croire propres à retarder leur destruction, spécialement les alcalis.

Le dosage du sulfure de carbone des sulfocarbonates devait constituer un procédé rapide et suffisamment exact, dispensant de l'emploi d'appareils compliqués et exigeant seulement une balance ordinaire à plateaux, sensible au  $\frac{1}{2}$  décigramme. Voici celui que nous employons :

On mélange le sulfocarbonate alcalin avec un sel de plomb, il se sépare un précipité rouge de sulfocarbonate de plomb qui est stable à la température ordinaire, mais qui, étant en suspension

dans l'eau, se dédouble sous l'influence de l'ébullition en sulfure de plomb et sulfure de carbone. Ce dernier, entraîné par la vapeur aqueuse, passe avec elle dans l'acide sulfurique concentré et chaud qui les sépare ; enfin le sulfure de carbone est retenu par l'huile d'olive, qui l'absorbe énergiquement.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes, on introduit 10 grammes de sulfocarbonate alcalin ; on étend de façon à obtenir 100 centimètres cubes, puis on rince le vase qui le contenait avec 50 centimètres cubes d'eau environ ; dans ce liquide, on verse peu à peu, et en agitant, 150 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb au  $\frac{1}{10}$  : il se forme un abondant précipité ; on ajoute enfin 10 centimètres cubes d'acide acétique à 8°. Le ballon est fermé par un bouchon dans lequel passent deux tubes, un tube en S contenant de l'eau, et un tube coudé dont l'extrémité est taillée en bec de flûte. Le reste de l'appareil se compose de deux flacons laveurs de Cloëz que leur forme spéciale permet de chauffer ; l'un contient jusqu'à mi-hauteur de l'acide sulfurique concentré, et l'autre est aux trois quarts plein d'huile d'olive. Ce dernier récipient est taré ; enfin les différentes parties de l'appareil sont reliées entre elles par des bouts de tubes en caoutchouc.

On élève graduellement la température du ballon qui contient le mélange à analyser ; d'autre part, à l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe l'acide sulfurique à 120° environ. Au commencement de l'expérience, l'air de l'appareil s'échappe en traversant l'acide et l'huile ; après quelques instants, le dégagement gazeux n'a plus lieu que dans le flacon à acide, et l'on voit des gouttelettes de sulfure de carbone se déposer sur les parois intérieures du tube qui relie les deux flacons ; si l'on a soin d'incliner un peu ce tube, le sulfure s'écoule dans le vase à huile.

Après quelque temps, la condensation s'arrête et la vapeur d'eau, arrivant *seule* dans l'acide sulfurique, fait entendre un bruit particulier et communique une trépidation caractéristique au flacon ; à partir de cet instant, on entretient doucement l'ébullition pendant huit à dix minutes ; on voit pendant ce temps se dégager encore quelques bulles, qui sont formées probablement par les gaz contenus dans l'eau employée pour la dissolution des réactifs ; enfin tout dégagement cesse. On éteint alors le feu, on sépare le ballon des appareils Cloëz et, à l'aide d'un flacon aspirateur, on fait passer lentement et pendant *quelques secondes* un courant d'air. Pendant cette opération, on chauffe doucement le

tube qui relie les deux laveurs et où se trouvent encore des gouttes de sulfure de carbone (1). Quand ces diverses manipulations sont achevées, on sépare le flacon à huile et on le pèse; l'excès du poids étant multiplié par 10, on a de suite le titre du sulfocarbonate.

Un certain nombre de déterminations ont été faites :

1° Avec des sulfocarbonates cristallisés ;

2° Avec des dissolutions contenant un poids connu de sulfure de carbone qu'on introduisait avec des sulfures alcalins et de l'eau dans des vases scellés; on formait ainsi des sulfocarbonates de titres connus ;

3° Avec des solutions de sulfocarbonates de composition connue, dont le titre était abaissé par des volumes déterminés d'eau pure.

Ces différentes expériences ont permis de s'assurer qu'en prenant les précautions décrites plus haut, on détermine le titre d'un sulfocarbonate à  $\frac{1}{2}$  0/0 près. On arrive à la précision d'une analyse scientifique en absorbant soigneusement la vapeur d'eau et en recueillant le sulfure de carbone dans une solution alcoolique de potasse ; mais, pour le cas présent, ces précautions sont inutiles.

Il peut être intéressant, en terminant cette description, d'indiquer comme un mode probable de préparation du sulfure de carbone pur cette décomposition des sulfocarbonates métalliques. C'est un sujet d'études qui nous occupe d'ailleurs en ce moment.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

---

### CHIMIE MINÉRALE.

**Note sur le fer hydrogéné; par M. L. CAILLETET (2).**

Dans un travail antérieur (*Comptes rendus*, t. LXVI, p. 847) l'auteur a publié des expériences sur le passage de l'hydrogène

(1) Il est commode pour ce chauffage de se servir d'un tampon de toile métallique, supporté par un fil de fer; en imprégnant d'alcool cette sorte d'éponge incombustible, on a une petite flamme facile à déplacer.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 319.



à travers le fer, à la température ordinaire. En effet, lorsqu'on attaque une lame de fer par l'acide sulfurique étendu, l'hydrogène est en partie absorbé par le métal, et en employant un système de deux plaques de fer soudées bord à bord, la tension du gaz qui s'accumule dans l'appareil peut faire équilibre à 35 centimètres de mercure.

Lorsqu'on décompose par la pile une solution de chlorure de fer neutre, additionnée de sel ammoniac, on recueille au pôle négatif du fer sous forme de mamelons brillants, fragiles et assez durs pour rayer le verre. Ce fer dégage sous l'eau de nombreuses bulles d'hydrogène. Il ne perd qu'une partie de l'hydrogène à l'air libre. La quantité d'hydrogène ainsi contenu dans le fer et qui se dégage sous l'influence du vide a été trouvée, pour 1 vol. de fer

| I       | II     | III    | IV          |
|---------|--------|--------|-------------|
| de 248, | 235,8, | 236,9, | 244,85 vol. |

Lorsqu'on approche un morceau de fer hydrogéné d'un corps en ignition, l'hydrogène dégagé brûle et le métal est entouré d'une flamme légère.

Lorsque le fer a été privé de son hydrogène par la chaleur, on ne peut le lui restituer comme cela a lieu pour le palladium.

Le fer galvanique peut être facilement pulvérisé ; mais après qu'on l'a chauffé, il reprend une certaine ductilité.

L'hydrogène, en s'associant au fer, lui communique une force coercitive considérable. Un fil de platine, recouvert de fer galvanique, a été placé dans l'axe d'une aiguille aimantée, oscillant sur un pivot, et à une distance fixe d'une de ses extrémités. L'aiguille, écartée de sa position, oscille 26 fois en une minute. Le fer ayant été aimanté et replacé à la même distance de l'aiguille, cette dernière donna 42 oscillations par minute. Chauffé au rouge sombre et aimanté de nouveau, il ne fait plus osciller l'aiguille que 33 fois.

La présence de l'hydrogène dans le fer modifie donc profondément ses propriétés magnétiques.

La quantité d'hydrogène contenue dans le fer galvanique correspond à la formule  $\text{Fe}^{13}\text{H}^2$ . L'auteur pense que dans ce fer l'hydrogène joue un rôle analogue à celui de l'azote dans l'acier.

**Du ruthénium et de ses combinaisons oxygénées ;**  
**par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY (1).**

Le ruthénium fond aussi difficilement que l'iridium et, dans une atmosphère oxydante, brûle avec une flamme fuligineuse en répandant des étincelles et une odeur d'ozone.

Chauffé dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'oxygène, l'oxyde de ruthénium se convertit en beaux cristaux d'oxyde  $\text{RuO}_3$ , décrit par M. Fremy ; mais une faible portion seulement est transportée par sublimation.

L'acide perruthénique ou peroxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$ , découvert par Claus, est à peine connu. Il est jaune, régulièrement cristallisé, mais tellement instable qu'on n'en a pu déterminer la forme. Il fond vers  $40^\circ$  et possède une forte tension de vapeur à  $100^\circ$ . Les auteurs l'ont préparé par l'action du chlore sur les ruthénates alcalins et de baryte (2). On le purifie par fusion sous l'eau et en le filtrant sur des fragments de chlorure de calcium.

On a introduit 150 grammes de cet acide dans un petit appareil distillatoire en verre soufflé et soudé. Cet appareil a été chauffé dans un bain formé par une solution de chlorure de calcium. Jusqu'à  $105-106^\circ$  peu de matière avait passé dans le récipient ; mais à  $108^\circ$ , un dégagement de gaz un peu rapide mit les auteurs en défiance, mais trop tard, car au moment où l'on voulut fermer le robinet de gaz, une explosion épouvantable se produisit, qui réduisit l'appareil en fragments tellement petits qu'ils devinrent inoffensifs. Le laboratoire fut immédiatement rempli d'une fumée noire et d'une odeur suffocante d'ozone. La majeure partie du peroxyde de ruthénium se retrouva dans le bain-marie, ce qui permet de supposer que la vapeur seule avait fait explosion. Ces vapeurs ne sont pas nuisibles comme celles de l'acide osmique ; elles provoquent seulement une sensation de chaleur analogue à celle que produit l'acide carbonique, suivant une observation de M. Boussingault.

Il est établi par ces faits que l'acide perruthénique se décompose en émettant de l'oxygène fortement ozonisé. L'odeur de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 457.

(2) Dans cette préparation, on voit souvent se former de petits cristaux noirs d'apparence rhomboédrique qui, sous l'action du chlore, se transforment en une goutte d'acide perruthénique fondu, en dégageant de l'oxygène. C'est sans doute le sel d'un acide encore plus oxygéné.

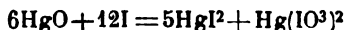
l'ozone se manifeste lorsqu'on chauffe un fragment de ruthénium au chalumeau à gaz hydrogène ou oxygène. Il en est de même lorsqu'on chauffe l'iridium impur pour en chasser le ruthénium.

Les auteurs annoncent qu'ils cherchent un nouveau mode de séparation qui permette d'isoler sans perte le ruthénium à l'état de composé volatil. Ils ont constaté déjà que l'oxyde puce de plomb transforme en acide perruthénique le ruthénium mis en solution dans l'acide nitrique.

**Action de l'iode sur l'oxyde de mercure dans diverses circonstances; par M. E. LIPPMANN (1).**

L'auteur a fait connaître en 1866 l'action de l'iode sur l'oxyde de mercure en présence de l'amylène. Cette réaction a été étendue depuis par MM. Hlasiwetz et Weselsky à la préparation de dérivés iodés du phénol, etc. L'auteur étudie de plus près l'action de l'iode sur l'oxyde de mercure en présence de l'alcool, de la benzine, du chlorure de carbone et de l'eau.

Avec l'alcool, il se forme de l'iodure mercurique et un iodate de mercure qui n'a pas été analysé mais qu'on a transformé en iodate d'argent. En présence de  $\text{CCl}_4$ , la réaction est la même. Elle se représente par l'équation :



Avec le phénol, il ne se forme pas d'iodate, celui-ci étant sans doute décomposé par un excès d'iode. En effet l'iodate de mercure est rapidement décomposé par l'iode en présence du phénol, qui se transforme en dérivés iodés en même temps qu'il se produit de l'iodure mercurique.

En présence de l'eau, la réaction est différente. Lorsqu'on ajoute de l'iode à de l'oxyde de mercure précipité et délayé dans de l'eau, et qu'on agite jusqu'à décoloration complète, ce qui exige un temps assez long, on obtient un sel de mercure qui reste en solution et qui n'est pas de l'iodate. Ce sel possède la propriété de décomposer l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté, et de décolorer l'indigo à l'ébullition. L'acide sulfureux ne l'altère pas, même à chaud. L'azotate d'argent donne avec sa solution un précipité doué des mêmes caractères. L'eau de baryte fournit un précipité grenu blanc, soluble dans l'acide acétique ; le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1773.

chlorure calcique donne un précipité à chaud. L'acide chlorhydrique produit un dégagement de chlore. Avec le sulfure ammonique, on obtient un dépôt de soufre, puis un précipité de  $\text{HgS}$ . L'auteur poursuit l'étude de ces sels et de l'acide correspondant.

**Sur quelques réactions et sur quelques nouveaux sels de césium et de rubidium ; par M. Rich. GODEFFROY (2).**

Le chlorure de césium forme avec le trichlorure d'antimoine une combinaison qui renferme  $\text{SbCl}_3, 6\text{Cs}^3\text{Cl}$  et non  $\text{SbCl}_3, \text{CsCl}$ , comme l'avait annoncé l'auteur (t. XXII, p. 159). Elle cristallise en grandes tables.

Un grand nombre de chlorures métalliques donnent de même avec le chlorure de césium des sels doubles solubles dans l'eau, mais peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Tels sont les chlorures doubles.

|                                        |                               |                               |
|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 6\text{CsCl}$ | $\text{CdCl}^2, 2\text{CsCl}$ | $\text{MnCl}^2, 2\text{CsCl}$ |
| $\text{BiCl}^3, 6\text{CsCl}$          | $\text{HgCl}^2, 2\text{CsCl}$ | $\text{NiCl}^2, 2\text{CsCl}$ |
| $\text{ZnCl}^2, 2\text{CsCl}$          | $\text{CuCl}^2, 2\text{CsCl}$ |                               |

Parmi les autres chlorures alcalins, le chlorure de rubidium est le seul qui donne ainsi des chlorures doubles peu solubles dans  $\text{HCl}$  concentré. Le chlorure donne un précipité cristallin, en présence de  $\text{HCl}$  concentré, avec  $\text{CuCl}^2$ ,  $\text{MnCl}^2$  et  $\text{ZnCl}^2$ , mais non avec les autres chlorures, sauf le chlorure de platine qui précipite tous les chlorures alcalins, sauf  $\text{NaCl}$  et  $\text{LiCl}$ .

Par la concentration des solutions de chlorure de rubidium avec les chlorures métalliques, l'auteur a obtenu les sels suivants, qui sont bien cristallisés :

|                                          |                               |                               |
|------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\text{SbCl}^3, 6\text{RbCl}^3$          | $\text{CdCl}^2, 2\text{RbCl}$ | $\text{CuCl}^2, 2\text{RbCl}$ |
| $\text{BiCl}^3, 6\text{RbCl}^3$          | $\text{ZnCl}^2, 2\text{RbCl}$ | $\text{MnCl}^2, 2\text{RbCl}$ |
| $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 6\text{RbCl}^3$ | $\text{HgCl}^2, 2\text{RbCl}$ | $\text{NiCl}^2, 2\text{RbCl}$ |

**Recherches sur la dilatation du phosphore à l'état liquide et à l'état solide ; par MM. FISATI et de FRANCHIS (2).**

Le point de fusion du phosphore a été trouvé à  $44^{\circ}4-54^{\circ}5$  et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 9.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 70. — Corresp. italienne.  
— Extrait de la *Gazzetta chimica*.

son point d'ébullition à  $278^{\circ}3$  sous une pression de 762 millimètres.

Voici les densités observées à diverses températures :

|     | à l'état solide. |      | à l'état liquide. |
|-----|------------------|------|-------------------|
| 0°  | 1,83676          | 40°  | 1,74924           |
| 20° | 1,82321          | 100° | 1,69490           |
| 44° | 1,80681          | 200° | 1,60270           |
|     |                  | 280° | 1,52867           |

Le rapport des volumes à l'état solide et à l'état liquide est à  $40^{\circ}=1,03446$  et à  $44^{\circ}=1,0504$ . (H. Kopp avait trouvé 1,0343 à  $44^{\circ}$ ). Le coefficient de dilatation moyen pour le phosphore solide est  $C=0,0003674+0,000000211 t$ . et par le phosphore liquide,  $0,0005167+0,00000037 (t-50)$ .

Schroetter avait annoncé que le phosphore fondu à  $44^{\circ}$  possède une densité plus forte (1,88) que le phosphore solide à  $10^{\circ}$  (1,83). Cela tient à la contraction produite par une transformation partielle en phosphore rouge. Les auteurs ont opéré de manière à réduire cette cause d'erreur à son minimum et ils décrivent dans leur mémoire les précautions qu'ils ont prises pour cela.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la formation de sulfurée par la cyanamide et sur sa combinaison avec le chlorure d'argent; par M. E. BAUMANN (1).**

L'auteur revient sur la transformation de la cyanamide en sulfurée par l'action de  $H^2S$  sec. Si l'on opère sur une solution de la cyanamide dans l'éther anhydre, la séparation de la sulfurée commence après 1 ou 2 jours; la sulfurée se produit aussi quand on emploie la cyanamide fondue; pour l'isoler, on reprend, après quelque temps, le produit par de l'éther qui laisse la sulfurée; celle-ci est facile à purifier par cristallisation dans l'alcool.

Si l'on opère en présence d'un acide, il n'y a pas séparation de sulfurée, même après plusieurs jours; mais en présence de traces d'ammoniaque, la transformation est presque immédiate.

MM. Mulder et Roorda-Smit (t. XXIII, p. 550), qui n'ont pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 26.

réussi à opérer cette transformation, s'étaient servi de cyanamide préparée par le bromure de cyanogène. La réaction se produit très-facilement si l'on fait agir une solution de sulfure ammonique sur la solution aqueuse concentrée de cette cyanamide. Les combinaisons métalliques de la cyanamide fournissent de même facilement de la sulfurée.

Si l'on fait passer du gaz  $H^2S$  sur la cyanamide argentique sèche, celle-ci revient à la surface et la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour décomposer le reste avec incandescence et explosion.

La sulfurée est remarquable par sa tendance à former des combinaisons avec les sels métalliques; quelques-unes de ces combinaisons ont été décrites par M. Reynolds, et M. Volhard a fait connaître celle que forme le chlorure d'argent. Ce chlorure se dissout dans une solution de sulfurée additionnée d'acide chlorhydrique; la combinaison se dépose par le refroidissement en fines aiguilles. On obtient aussi cette combinaison par l'addition de  $HCl$  à un mélange de sulfurée et de nitrate d'argent. Ces cristaux sont anhydres; l'acide chlorhydrique bouillant les dissout sans les décomposer. Chauffés à  $175^\circ$ , ils fondent; chauffés plus fort, ils se décomposent en donnant un résidu de sulfure d'argent. Cette combinaison renferme  $(CSAz^2H^4)^2 + AgCl$ .

On sait que le chlorure d'argent est aussi dissous par les sulfocyanates alcalins; aussi l'acide chlorhydrique ne produit-il pas de précipité dans le nitrate d'argent additionné de sulfocyanate.

**Dérivés de l'alcool hexylique secondaire; par H. J. UPPENKAMP (1).**

Le point de départ de ces recherches est l'iodure d'hexyle dérivé de la mannite.

*Sulfocyanate d'hexylène.* — Il a été obtenu en chauffant au bain-marie un mélange de 30 grammes d'iodure d'hexyle et de 30 grammes de sulfocyanate potassique. Liquide incolore, doué d'une odeur repoussante, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. Il bout à  $206-207^\circ 5$  (non corrigé: correction  $+3^\circ$ ).

*Isosulfocyanate d'hexyle* (essence de moutarde hexylique). — On a traité 160 grammes d'iodure d'hexyle par l'ammoniaque, en tubes scellés, au bain-marie. Les amines produites, séparées

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 55.

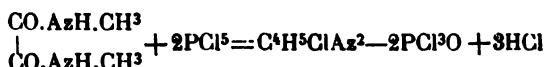
de leurs iodhydrates, bouillaient de 116 à 210°. La portion bouillant à 116-140° fut transformée en isosulfocyanate d'après la méthode de M. Hofmann, par le sulfure de carbone et le bichlorure de mercure. Cet éther bout à 197-198° (correction: +2°). C'est un liquide doué d'une odeur de moutarde. Densité=0,9253.

*Hexylamine.* — Cette amine a été préparée par la décomposition de l'isosulfocyanate par l'acide sulfurique. On la met en liberté de son sulfate par un alcali et on agite avec de l'éther, car elle est un peu soluble dans l'eau. C'est un liquide incolore, à odeur ammoniacale, bouillant à 116°. Densité=0,7638. Son chlorhydrate cristallise en lamelles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que le chloroplatinate qui est en lamelles d'un jaune d'or.

**Préparation de bases non oxygénées ; par MM. O. WALLACH et A. BOEHRINGER (1).**

M. Wallach a décrit (t. XXII, p. 183) sous le nom de chloroxaléthylène une base dérivée de la diéthylloxamide par l'action de  $\text{PCl}_5$ . Les auteurs ont obtenu de même la *chloroxalométhylène* en partant de la diméthylloxamide. Pour préparer celle-ci, le mieux est d'ajouter une quantité équivalente d'éther oxalique à une solution aqueuse concentrée de méthylamine ; le mélange s'échauffe beaucoup, et par le refroidissement la diméthylloxamide se sépare en fines aiguilles.

La chloroxalométhylène  $\text{C}^4\text{H}^5\text{ClAz}^2$  s'obtient comme la chloroxaléthylène.



Mais elle diffère notablement de cette dernière par ses propriétés physiques. C'est un liquide épais, limpide, bouillant à 204-205°; sa saveur est sucrée et désagréable. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau. Le *chlorhydrate* forme des cristaux très-solubles. L'azotate d'argent donne avec la base libre une combinaison cristallisable dans l'alcool en belles tables.

La combinaison iodométhylée  $\text{C}^4\text{H}^5\text{ClAz}^2.\text{CH}_3\text{I}$  est en aiguilles blanches très-solubles dans l'eau et dans la potasse, peu solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1782.

dans l'alcool. Elle forme un periodure cristallisé en aiguilles d'un rouge foncé.

**Sur la formation de l'acide paralactique par la fermentation;**  
par M. R. MALY (1).

L'auteur a montré récemment qu'en introduisant des morceaux de muqueuse gastrique dans la solution d'un sucre chauffée entre 20 et 40°, il se forme de l'acide lactique; si l'on neutralise de temps en temps l'acide formé, sans cependant jamais rendre le liquide alcalin, la formation d'acide lactique continue jusqu'à destruction complète du sucre.

Cette transformation du sucre en acide lactique est provoquée par un ferment figuré, qui se développe aux dépens des matériaux de la muqueuse morte, et qui d'après l'examen microscopique paraît être identique avec le ferment lactique ordinaire. La muqueuse gastrique vivante ne possède nullement la propriété de former de l'acide lactique (2).

L'acide lactique qui prend naissance dans ces conditions particulières est de l'acide lactique ordinaire (de fermentation); cependant, dans la moitié environ des expériences de l'auteur, l'acide ordinaire était accompagné d'une certaine quantité d'acide *para-lactique*; dans une expérience ce dernier acide s'était même formé seul.

Toutefois l'auteur n'est pas parvenu à préciser les conditions sous l'influence desquelles l'un ou l'autre acide prenait naissance de préférence; l'emploi de la glucose, de la saccharose ou de la lactose paraît être indifférent.

L'identité de l'acide paralactique avec celui des muscles (*Wisclencus*) a été établi par sa propriété de dévier le plan de polarisation, par la composition de son sel de zinc ( $C^3H^5O_3$ ) $_2$ Zn + 2H $_2$ O et de la solubilité de celui-ci, qui est de beaucoup supérieure à celle du lactate ordinaire.

Dans une expérience avec la dextrine, ayant fait durer l'action de la muqueuse gastrique 6 à 7 jours, on n'a pas obtenu de l'acide lactique, mais bien de l'acide succinique.

En terminant ce mémoire dont nous n'avons indiqué que les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1567.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 227.



traits principaux, l'auteur rappelle qu'en 1872 il a trouvé de l'acide paralactique dans un liquide épais d'un kyste de l'ovaire.

**Sur les dibromobenzines isomériques ; par M. V. MEYER (1).**

On connaît trois benzines bibromées isomériques, une solide et deux liquides ; ces deux dernières, dont l'une a été découverte par Riese et l'autre par l'auteur en collaboration avec M Stüber, se rapprochent beaucoup par leurs propriétés, et cette ressemblance se poursuit jusque dans leurs dérivés mononitrés ; la mononitrodibromobenzine du corps de Riese fond à 58°, tandis que le dérivé mononitré de l'autre dibromobenzine fond à 60-61°. Malgré de nombreuses purifications les points de fusion de ces deux substances se sont maintenus constants à 58° et à 60-61°, et les mesures cristallographiques faites par M. Groth établissent définitivement l'isomérisie des deux composés.

Le nitrodibromobenzine de Meyer et Stüber cristallise en petits prismes à quatre pans, appartenant au système triclinique ; rapport des axes  $a : b : c = 0,8870 : 1 : 1,6960$  ( $c =$  axe vertical) ; angle des axes  $b : c = 66^\circ 28'$  ;  $a : c = 97^\circ 25'$  ;  $a : b = 92^\circ 4'$  ; faces observées :  $h^1, g^1, p^1, m, t$  ; angles :  $g^1 h^1 = 90^\circ 59'$  ;  $g^1 m = 134^\circ 15'$  ;  $g^1 t = 133^\circ 18'$  ;  $h^1 p = 97^\circ 12'$  ;  $g^1 p = 66^\circ 32'$ .

Pas de clivage.

La nitrodibromobenzine de Riese fusible à 58° est en cristaux tabulaires d'un jaune clair, dérivés du type clinorhombique.

Faces :  $p, m, h^1$  ; angles :  $mm = 59^\circ 0'$  ;  $p h^1 = 101^\circ 29'$  ;  $m h^1 = 95^\circ 15'$ . Clivages :  $h^1$  parfait et  $g^1$  distinct.

Le plan des axes optiques coïncide avec le plan de symétrie.

En préparant la dibromobenzine de Riese, l'auteur a observé qu'en la refroidissant et la filtrant au moyen d'une trompe sur un entonnoir également entouré d'un mélange réfrigérant et soumettant la partie filtrée au même traitement répété 6 à 8 fois, on parvient à en isoler une certaine quantité de paradibromobenzine solide et l'on obtient finalement un produit qui *ne se solidifie plus* dans un mélange réfrigérant fait avec de la glace et du chlorure de calcium. La dibromobenzine de Riese, qui suivant ce chimiste se solidifie à 1°, devait donc cette propriété à la paradibromobenzine qu'elle contenait encore.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1560.

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur le procédé Warner pour la purification de la fonte ;  
par M. E. RIGO (1).**

Jusqu'à présent, on a éprouvé beaucoup de difficulté à purifier la fonte liquide par l'emploi des agents ordinaires, tels que l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la chaux, etc. Ces difficultés proviennent de ce que la chaleur de la fonte liquide versée sur ces agents n'agit que sur une couche très-mince qui vient former une croûte solide entre la fonte et le reste du réactif qui n'agit donc qu'en quantité insuffisante pour effectuer l'affinage complet.

M. Warner a constaté qu'en pulvérisant et mélangeant les agents d'affinage avec des matières fusibles à une température relativement basse, on arrive à rendre leur contact plus intime avec la fonte.

La fonte de deuxième fusion ou venant directement du haut fourneau est amenée dans un récipient en fer, revêtu de briques réfractaires, au fond duquel on a mis une couche des réactifs broyés fins et mêlés intimement.

En augmentant la profondeur du récipient, on peut diminuer la proportion des réactifs ; car ceux-ci, en s'élevant dans la colonne de métal fondu, exercent toute l'action dont ils sont capables. L'expérience a montré que pour purifier 3  $\frac{1}{2}$  tonnes de métal, sur une hauteur de 1<sup>m</sup>50, il ne faut pas plus de réactifs que pour 2  $\frac{1}{2}$  tonnes occupant une hauteur de 1 mètre. Un récipient de 0<sup>m</sup>60 de diamètre, pouvant contenir une charge de 1  $\frac{1}{2}$  tonne, consomme 18 kilogrammes de soude et 18 kilogrammes de chaux pour chaque unité  $\frac{0}{100}$  de silicium contenu dans la fonte.

Ce mélange suffit à enlever tout le silicium que contient la fonte ordinaire ; mais la scorie qui se forme est très-ferme, et il est difficile de l'enlever. C'est pourquoi on ajoute souvent au mélange 1 dixième de son poids d'une autre base, oxyde de fer ou de zinc, spath fluor, argile, etc., pouvant donner un silicate plus fusible ; on ajoute en outre  $\frac{1}{2}$  partie en plus de carbonate de soude. Voici les proportions de réactifs à employer pour divers mélanges :

(1) *Revue universelle des mines*, t. xxxvii, p. 218.

1° 2 p. soude et 3 p. oxyde de fer. Pour purifier 1 tonne de fonte, il faudra 40 kilogrammes de ce mélange, par 1 0/0 de silice.

2° 1 p. soude et 2 p. oxyde de manganèse. Même quantité pour 1 tonne de fonte, par 1 0/0 de silicium.

3° 3 p. soude et 2 p. chaux éteinte. Il faut 38<sup>5</sup>/<sub>5</sub> par tonne de fonte.

4° 1 p. soude et 2 p. spath fluor. En général ce mélange n'est pas avantageux.

On peut, du reste, combiner ces divers mélanges. On réussit aussi à enlever tout le silicium par l'emploi du carbonate de soude seul ; mais son emploi en quantité suffisante est trop coûteux, car il en faudrait 27 à 36 kilogrammes pour 2 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> tonnes de fonte à 1 0/0 de silicium.

#### Action du froid sur le fer et l'acier; par M. J.-P. JOULE (1).

Des fils de fer soumis à la traction étaient disposés de manière à avoir une partie de leur longueur plongée dans un mélange de glace et de sel (— 12°); tous se sont rompus en des points situés hors du mélange. Douze aiguilles de bonne qualité de 3 pouces de longueur et de <sup>1</sup>/<sub>32</sub> de pouce de diamètre, de même élasticité, furent chacune fixées solidement par leurs extrémités. Un fil métallique était attaché au milieu de chaque aiguille et relié par son autre extrémité à une machine servant à déterminer la force des ressorts. Six de ces aiguilles furent soumises à cette expérience à la température ordinaire (+ 13°); les six autres à la température de — 11°. Les moyennes des deux séries donnent, pour les charges de rupture, 1<sup>4</sup>637 à la température ordinaire et 1<sup>4</sup>801 à celle de — 11°. C'est donc le métal refroidi qui offre le plus de résistance.

La fonte paraissant subir une action du froid plus marquée que le fer et l'acier, M. Joule a pris des clous en fonte, de 1 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> pouce de longueur et de <sup>1</sup>/<sub>8</sub> pouce de diamètre, et les a soumis au choc d'un marteau tranchant qui, tombant d'une hauteur donnée, les frappait par le milieu. Les uns étaient fortement refroidis dans un mélange réfrigérant; les autres étaient maintenus à la température ordinaire. Le nombre de clous brisés fut sensiblement le même pour ceux qui avaient été refroidis et pour les autres.

(1) *Revue universelle des mines*, t. xxxvii, p. 221.

L'auteur conclut de ses expériences que le froid ne rend pas la fonte, le fer et l'acier plus cassants.

---

### Brevets français.

103290. — *Perfectionnements dans la production du tannin.* — MICHA, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 2 mai 1874.

Pour retirer le tannin contenu dans les arbres, fruits, feuilles ou écorces, on fait macérer la matière première avec de l'eau ou on en fait une décoction. On ajoute à la décoction un sel soluble de chaux ou de magnésie en quantité correspondante au tannin existant dans la liqueur (soit 20 % environ). On peut utiliser pour cela l'eau de mer. L'addition d'un alcali précipite alors tout le tannin. On lave le précipité avec la solution saline employée. Pour utiliser le tannin contenu dans le précipité et pour le mettre en liberté, on délaye celui-ci dans de l'acide acétique dilué dont il faut éviter un excès.

103298. — *Appareil pour la fabrication continue de la bière.* — RABON, repr. par Dufrené, 10, rue de la Fidélité; 6 mai 1874.

103300. — *Distillation des résines et fabrication des huiles pyrogénées par la vapeur sèche surchauffée.* — SÉNAC, frères, à Soissons (Landes); 13 mai 1874.

103308. — *Application du calorique perdu dans la distillation sèche de la houille à la distillation de diverses matières telles que bois, matières animales sèches, et particulièrement pour la distillation et évaporation des urines, eaux ammoniacales, eaux d'épurgements, etc.* — BALLON, à Nîmes (Gard), 22 mai 1874.

103322. — *Enduit pour câbles et fils télégraphiques remplaçant la gutta-percha.* — GALTIFF, 21, rue Laffite; 7 mai 1874.

L'auteur incorpore à l'enduit dit *enduit Moeller* de la poudre de liège, de la sciure de bois, du coton, des déchets de laine, etc., permettant l'agglomération autour du fil de cuivre. On enveloppe le tour d'une chemise de chanvre tordu.

103332. — *Méthode de fabrication et de raffinage du sucre.* — MANOURY, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 6 mai, 1874.



Le procédé spécifié dans ce brevet repose sur le traitement par l'alcool dilué des sucrates formés par les mélasses préalablement additionnés de carbonates alcalins. On enlève ainsi une grande partie des sels étrangers.

On additionne la mélasse de 2 à 5 % de carbonate de soude destiné à décomposer les sels de chaux qui y sont contenus. On opère à chaud, dans un vase à double fond ; on décante, laisse refroidir, puis on fait arriver dans la mélasse froide, introduite dans un vase sphérique à double fond, 60 % d'un lait de chaux marquant 40° B. ; on brasse le tout, puis on le fait couler dans des cristallisoirs où le sucrate de chaux se prend en masse. Après l'avoir réduit en morceaux on le fait macérer avec de l'alcool dilué (35 à 45 grammes alcool et 65 à 55 grammes eau). Après 24 heures on vidange et laisse égoutter.

Le brevet décrit les dispositions adoptées pour expulser tout l'alcool du sucrate et pour régénérer l'alcool employé. Le résidu de la solution alcoolique, sel de potasse et de chaux, est livré à l'agriculture.

Ce procédé, applicable aux sirops d'égouts de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> jets est destiné surtout à travailler sur les sirops de 1<sup>er</sup> jet et à éviter ainsi les opérations de 2<sup>e</sup> et de 3<sup>e</sup> jets qui nécessitent un grand nombre de bacs, citernes, etc.

103334. — *Emploi de l'eau de mer pour la destruction du phylloxera.* — MICHAUD, repr. par Blétry, 6, rue des Filles du Calvaire ; 6 mai 1874.

103352. — *Procédé de préparation d'une encre indélébile.* — GAFFARD, à Aurillac ; 23 avril 1874.

Cette encre consiste en carbone très-divisé, délayé dans un silicate alcalin.

103356. — *Perfectionnement dans le sondage de fer et d'autres minerais.* — HART, repr. par Meslin et C<sup>ie</sup>, 225, rue Saint-Honoré ; 8 mai 1874.

103405. — *Epuration des terres magnésiennes sur les lieux d'extraction.* — CORR, 85, rue Lemer cier ; 11 mai 1874.

Ce brevet ne présente rien de précis.

103406. — *Perfectionnement de la fabrication du fer et de l'acier et dans la construction et le revêtement des fours rotatifs, etc.* — CRAMPTON, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 12 mai 1874.

103411. — *Système de four oscillant pour le puddlage ou la fabrication de l'acier.* — GELAS, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 11 mai 1874.

103422. — *Perfectionnements apportés dans la fabrication des produits chimiques industriels.* — MATHIEU-PLESSY, représenté par HEBRÉ, 82, boulevard Sébastopol ; 11 mai 1874.

L'objet de ce brevet est la pulvérisation des sels en fusion ignée dans le but de les dissocier en acide et base sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau ou de vapeurs alcalines.

Au récipient où s'opère la fusion, on adapte l'appareil pulvérisateur qui entraîne, par l'action d'un courant d'air, le sel en fusion dans un récepteur où il rencontre la vapeur. Dans ces conditions les sels sont dissociés. Ce procédé est applicable aux chlorates, nitrates, sulfates, borates, silicates, carbonates, phosphates.

103433. — *Produit dit « bière concentrée. »* — TROSTER, représenté par DESNOS, 17, boulevard Saint-Martin ; 9 mai 1874.

La bière concentrée spécifiée dans le brevet est pâteuse ou solide, elle peut ainsi voyager facilement sans subir d'altération.

Pour 1,000 litres de bière (façon Strashbourg), on emploie 380 à 400 kilogrammes de malt ou orge germée, 7 à 8 kilogrammes de houblon et la moitié de l'eau que l'on prend d'habitude. Ce produit concentré est placé dans une chaudière avec un sucre fermentescible, puis conservé. Pour l'utiliser, on en prend 100 kilogrammes et 1,000 litres d'eau potable ; après 24 heures, on ajoute un ferment et on fait le plein toutes les 12 heures ; l'opération dure 3 jours. Ainsi le ferment est conservé à part et on ne le fait agir que quelques jours avant l'usage.

Dans une addition, l'auteur brevète des pastilles de bière concentrée, moulées en capsule ou en cartouche, et équivalant à 1 litre de bière ; le ferment est expédié à part dans des capsules dosées.

103434. — *Moyens de fabrication des verres à dessin-tulle avec teintes colorées diverses.* — AUBRIOT, représenté par VINCK, 17, boulevard Saint-Martin ; 13 mai 1874.

Ce brevet ne comporte qu'une combinaison nouvelle des procédés usités.

103436. — *Mode de doser ou titrer le tannin contenu dans les écorces de chêne ou tous autres végétaux.* — BEAUDET, représenté par MESLIN et C<sup>ie</sup>, 225, rue Saint-Honoré ; 15 mai 1874.

La méthode brevetée consiste à précipiter le tannin et à mesurer le volume du précipité dans des éprouvettes jaugées.

On prend 5 grammes d'écorce, on les fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on amène le volume à 1/2 litre. On prend 30 grammes de cette solution et on l'introduit dans une éprouvette graduée où on les étend jusqu'à 125 centimètres cubes, puis on précipite le tannin par un sel neutre ou ammoniacal de plomb, de zinc, etc. ; on lit la division à laquelle s'élève le précipité ; le chiffre indiqué fournit la teneur en tannin.

103440. — *Pile électrique.* — CHARDIN, 21, place Dauphine ; 4 mai 1874.

Cette pile consiste en un charbon central comme pôle positif, plongeant dans un diaphragme poreux entouré d'un cylindre de zinc. Le charbon est maintenu au centre du diaphragme par la substance électrogène employée à l'état solide. Pour l'usage, on y verse de l'eau qui pénètre peu à peu la masse solide et détermine l'établissement du courant.

103443. — *Perfectionnements dans la construction des fours à gaz à chaleur régénérée du système SIEMENS, pour verrerie.* — DESPRET et GONTHIER, représentés par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin ; 13 mai 1874.

103453. — *Perfectionnements dans le raffinage et l'affinage des métaux autres que le fer.* — LAVEISSIÈRE et fils, représentés par SAUTTER, 50, rue de la Chaussée d'Antin ; 13 mai 1874.

L'affinage des métaux, notamment du cuivre, se fait généralement par oxydation au contact de l'air ou par la vapeur d'eau ; ce mode d'opérer a pour inconvénient de refroidir le bain et de limiter l'opération.

L'auteur emploie un courant de gaz ou de vapeur chauffé à une température supérieure à celle du bain. Il emploie de l'oxygène ou de l'air, de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène, suivant les cas. L'opération a lieu dans le convertisseur Bessemer et ne diffère de l'affinage ordinaire du fer, par cet appareil, qu'en ce que le jet de gaz est porté préalablement à une haute température. On se rend compte de la marche de l'opération par l'examen spectroscopique ou par une prise d'essai. Le maniement de l'appareil est semblable à celui du convertisseur Bessemer.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes,**  
par M. SCHUTZENBERGER.

3<sup>e</sup> MÉMOIRE.

Je fournis dans ce mémoire les résultats numériques et les analyses qui m'ont conduit aux conclusions générales formulées dans ma dernière note, en y ajoutant de nouvelles données concernant les matières protéiques différentes de l'albumine. Je discuterai en même temps ces résultats, afin d'arriver à une notion aussi approchée que possible sur la constitution des composés albuminoïdes.

La réaction qui sert de point de départ a déjà été décrite antérieurement. Elle consiste à chauffer le corps avec de l'hydrate barytique.

Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 <sup>o</sup> Proportions. Matière albuminoïde séchée à 100°... | 1 partie. |
| Hydrate de baryte cristallisé.....                               | 3 —       |
| Eau.....                                                         | 3 à 4 p.  |

2<sup>o</sup> Température 160 à 200 degrés.

3<sup>o</sup> Durée du chauffage, 4 à 6 jours, dans un vase hermétiquement clos en acier.

Après refroidissement, on verse le contenu du cylindre dans un ballon et l'on distille jusqu'à expulsion complète de l'ammoniaque libre, en recueillant celle-ci dans une solution d'acide chlorhydrique en excès. Le liquide est filtré sur un filtre taré, et le dépôt (carbonate et oxalate de baryte) insoluble est lavé à l'eau bouillante et pesé. Le liquide clair est complètement précipité par un courant prolongé d'acide carbonique; on filtre; on fait bouillir le liquide filtré pour enlever le bicarbonate de baryte dissous; on filtre de nouveau et on précipite exactement par l'acide sulfu-

rique étendu, en évitant avec soin d'en mettre un excès ou de laisser de la baryte.

Le sulfate de baryte est recueilli sur un filtre, lavé et pesé ; après cela, le liquide filtré, ne contenant plus de principes minéraux, est distillé à sec dans le vide ; la partie aqueuse qui passe, distillée une seconde fois, sert au dosage de l'acide acétique, au moyen d'une solution normale de soude ; quant au résidu solide, qui renferme tous les principes fixes organiques provenant du dédoublement de la matière albuminoïde, résidu auquel je donnerai pour abrégé le nom de *mélange amidé*, on le soumet :

1° A l'analyse élémentaire (dosage de C, H et Az) ;

2° A une analyse immédiate aussi complète que possible, aidée du concours de l'analyse élémentaire des principes purifiés et isolés ;

3° On y dose la tyrosine, et autant que faire se peut, la leucine, c'est-à-dire les deux principes les moins solubles et qui cristallisent le plus facilement.

Le dépôt brut insoluble, formé dans le cylindre pendant la surchauffe, contient un peu de sulfite et des proportions variables d'oxalate et de carbonate de baryte ; si la matière albuminoïde n'a pas été suffisamment dégraissée, il pourra renfermer un savon barytique. Après pesée, il est traité par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant qui le dissout avec effervescence ; on filtre la dissolution pour séparer quelques flocons de matière brune, et l'on ajoute de l'ammoniaque caustique pure ; en maintenant le liquide dans un endroit chaud, pendant 12 heures, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, l'oxalate de baryte se sépare sous la forme d'un précipité grenu, cristallin, que l'on recueille sur un filtre et que l'on pèse ; quand la proportion d'oxalate est forte, on obtient ainsi un résultat assez approché ; si elle est faible, l'erreur, due à la précipitation simultanée de petites quantités de phosphates alcalino-terreux, pourrait devenir relativement grande ; il convient alors de faire bouillir l'oxalate de baryte brut avec une solution de carbonate de soude ; le liquide filtré est acidulé par de l'acide acétique et précipité par le chlorure de calcium ; on dose l'acide oxalique sous forme d'oxalate de chaux.

La solution ammoniacale séparée de l'oxalate de baryte est précipitée par le carbonate d'ammoniaque, et le précipité filtré, lavé et pesé, représente le carbonate de baryte contenu primitivement dans le dépôt brut. Cette conclusion n'est sensiblement exacte que

si ce dépôt ne renferme pas de savon barytique ; on est averti de cette cause d'erreur par la présence d'un peu d'acide gras après la dissolution du dépôt dans l'acide chlorhydrique ; dans ce cas, il convient de doser directement l'acide carbonique par les méthodes connues.

On obtient ainsi une série de données quantitatives qui pourront servir à l'interprétation des phénomènes et à la détermination de la constitution des matières albuminoïdes.

Ces données, que j'appellerai données fondamentales, sont :

1° L'azote mis en liberté sous forme d'ammoniaque ;

2° Le poids du mélange de carbonate, d'oxalate et de sulfite de baryte ;

3° Le poids du carbonate de baryte isolé et le poids de l'oxalate de baryte isolé, d'où l'on déduit les poids de l'acide carbonique et de l'acide oxalique formés ;

4° Le poids de la baryte non précipitable par l'acide carbonique, correspondant aux acides énergiques contenus dans le mélange amidé et formant des sels barytiques solubles (acides acétique, glutamique, etc.) ;

5° La composition élémentaire du mélange amidé, c'est-à-dire du mélange complexe résultant de l'action de l'hydrate de baryte sur la substance protéique, après élimination de  $\text{AzH}^3$ ,  $\text{CO}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  formés en même temps. Cette composition, comparée à celle de la substance initiale, et en tenant compte des doses d' $\text{AzH}^3$ , de  $\text{CO}^2$ , de  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$  et de  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  déterminées en même temps, est une des données fondamentales les plus importantes ; elle permet d'établir nettement le sens général de la réaction provoquée par l'hydrate de baryte ;

6° On devra déterminer ensuite la composition immédiate du mélange amidé fixe, en dosant autant que possible les corps qui se prêtent à une séparation quantitative, et notamment la tyrosine et la leucine ;

7° On pourra également tirer d'utiles renseignements en mesurant le volume d'eau de brome, d'un titre connu, absorbé par la solution aqueuse d'une fraction connue du mélange amidé. Il suffit, à cet effet, de colorer le liquide avec une solution de carmin d'indigo et d'ajouter l'eau de brome goutte à goutte avec une burette, jusqu'à ce que l'indigo soit décoloré. La solution amidée contient une petite quantité d'un principe qui se colore en rouge violacé par l'eau de brome, ce qui nuit à la netteté du point d'ar-

rêt. On peut cependant, avec un peu d'habitude, arriver à des résultats sensiblement constants avec des volumes égaux d'une même solution. Dans cette expérience, il se sépare toujours, lorsqu'on atteint le voisinage de la limite de saturation par l'eau de brome et lorsque l'acide sullindigotique commence à se décolorer, un précipité floconneux grisâtre, dont le poids est relativement très-faible par rapport à celui de la matière employée (2 0/0 environ) et par rapport au brome consommé.

La comparaison des résultats de même ordre pour les diverses matières albuminoïdes permettra de reconnaître les différences et les analogies de constitution qui existent entre ces corps.

*Première donnée fondamentale. — Azote dégagé sous forme d'ammoniaque.*

Les travaux de Nasse nous ont appris que les matières protéiques, soumises à l'action des alcalis ou de la baryte, dégagent une partie de leur azote sous forme d'ammoniaque, et que la fraction d'azote ainsi mise en liberté varie avec la matière soumise à l'expérience. C'est ainsi qu'il a trouvé les rapports entre l'azote devenu libre et l'azote non dégagé égaux à :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Pour la caséine.....       | 0,033  |
| — l'albumine du sérum..... | 0,0889 |
| — le gluten.....           | 0,257  |

Nasse s'est contenté de faire bouillir les matières albuminoïdes, préalablement traitées ou non par l'acide chlorhydrique fumant, avec de l'hydrate de baryte pendant 2 heures  $1/2$  au plus. Dans ces conditions, il était impossible d'atteindre la limite du phénomène et de tirer des nombres trouvés des conclusions définitives.

En effet, lorsqu'on chauffe une matière protéique avec de l'hydrate de baryte et de l'eau en vase ouvert, le dégagement d'ammoniaque, d'abord très-sensible, se ralentit peu à peu et finit par devenir à peu près nul ; en prolongeant l'opération pendant 120 heures, j'ai trouvé, pour 100 grammes d'albumine coagulée sèche : azote dégagé sous forme d' $AzH^3$ ,  $1^{sr}4$  à  $2^{sr}0$ . La dose d'azote pour 100 contenue dans l'albumine est, d'après Wurtz, de  $15^{sr}8$  ; il restait donc  $14^{sr}4$  à  $13^{sr}8$  d'azote. Le rapport  $\frac{1.4}{14.4} = 0,097$  se rapproche beaucoup de celui trouvé par Nasse (0,0921), quoiqu'un peu supérieur ; celui  $\frac{2}{13.8} = 0,145$  s'en éloigne

davantage. Il en résulte que l'on ne gagne pas grand chose, au point de vue de la quantité d'ammoniaque mise en liberté, en prolongeant l'expérience au delà de 2 heures 1/2. La variation du rapport entre l'azote dégagé et l'azote non dégagé, surtout lorsque cette variation est notable, comme cela se voit quand on compare la caséine et le gluten, révèle avec certitude des différences sensibles dans la constitution des matières albuminoïdes qui les présentent. Mes expériences confirment, en ce point, celles de Nasse.

En chauffant la matière protéique avec un excès d'hydrate de baryte, entre 150° et 200°, en vase clos, la dose d'ammoniaque devenue libre augmente d'une manière très-notable; elle est constante pour une même substance, à partir d'une certaine limite de temps de chauffe inférieure à 48 heures et à partir de 150°. J'ai constaté que la dose d'ammoniaque n'augmente pas si l'on chauffe plus de 48 heures et au-dessus de 150° (entre 150-200°), pourvu que l'on emploie assez de baryte.

Mes expériences ont généralement porté sur 100 grammes de matière protéique sèche; la totalité de l'ammoniaque libre a été distillée dans de l'acide chlorhydrique étendu; puis on a dosé l'ammoniaque au moyen du perchlorure de platine, sous forme de chloroplatinate, sur un dixième de la solution chlorhydrique, correspondant par conséquent à 10 grammes de matières albuminoïdes. Dans ces conditions, le poids de chloroplatinate d'ammoniaque trouvé s'élevait en moyenne à 6<sup>gr</sup>0.

Pendant la distillation de la solution barytique ammoniacale, il passe en même temps que l'eau et l'ammoniaque une petite quantité d'un corps volatil incolore, à odeur infecte, qui rappelle celle des matières fécales et des matières animales en décomposition. La solution chlorhydrique, d'abord incolore, se trouble bientôt et laisse déposer des flocons brun-rougeâtre. Ce corps dont j'ai pu recueillir quelques décigrammes en accumulant les produits d'opérations successives, contient du soufre et doit provenir du déboulement, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de la substance incolore, à odeur fétide, volatile, qui passe avec la vapeur d'eau.

La production du corps rouge brun solide est activée par la chaleur, et en même temps qu'il se forme, l'odeur fétide diminue; je ne saurais dire si l'oxygène de l'air intervient ou non dans le phénomène. Ce point spécial sera l'objet d'une étude plus complète.



Voici maintenant les nombres trouvés dans diverses expériences dirigées comme il est dit plus haut :

Azote dégagé sous forme d'ammoniaque pour 100 grammes de matière sèche.

I. — Albumine d'œuf coagulée :

(Sauf avis contraire, les expériences ont été faites avec de l'albumine d'œuf en plaques du commerce, dissoute dans l'eau et coagulée à la vapeur barbotante, après neutralisation du liquide par l'acide acétique).

1° Par l'ébullition à 100°, pendant 96 à 120 heures.

|       | a                  | b                  | c                  | d                  |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Azote | 1 <sup>gr</sup> ,4 | 1 <sup>gr</sup> ,6 | 1 <sup>gr</sup> ,8 | 2 <sup>gr</sup> ,0 |

2° A 160—200°, pendant cinq jours :

|       | e                  | f                  | g                   | h                   | i                   | j                   | k (1)               |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Azote | 4 <sup>gr</sup> ,1 | 4 <sup>gr</sup> ,1 | 4 <sup>gr</sup> ,06 | 3 <sup>gr</sup> ,95 | 3 <sup>gr</sup> ,81 | 3 <sup>gr</sup> ,67 | 3 <sup>gr</sup> ,46 |

II. — Autres matières albuminoïdes chauffées avec la baryte à 160—200°, 5 jours, pour 100 grammes.

| Albumine du sérum.  | Caseïne.            | Fibrine du sang de cheval. | Fibrine musculaire, veau. | Fibrine végétale, gluten épuisé par alcool bouill. | Hémi-proteïne.      |
|---------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------|---------------------|
| 3 <sup>gr</sup> ,96 | 3 <sup>gr</sup> ,54 | 4 <sup>gr</sup> ,83        | 4 <sup>gr</sup> ,30       | 4 <sup>gr</sup> ,44                                | 3 <sup>gr</sup> ,60 |

III. — Matières collagènes et gélatine (100 grammes, 160—200°, 5 jours). On n'a étudié l'osséine et la gélatine que pour comparer les résultats obtenus à ceux que donnent les matières albuminoïdes proprement dites.

|        | Osséine.            | Gélatine.           |
|--------|---------------------|---------------------|
| Azote. | 3 <sup>gr</sup> ,01 | 2 <sup>gr</sup> ,55 |

On voit d'après les expériences concernant l'albumine : 1° que la dose limite d'azote dégagé sous forme d'ammoniaque est constante pour un même corps ; 2° qu'elle varie d'un principe immédiat à l'autre.

On peut ranger les principes albuminoïdes étudiés jusqu'à présent en trois catégories, au point de vue de la dose limite d'azote dégagée par la baryte.

(1) Albumine du blanc d'œuf purifiée par le procédé de M. Wurtz.

1° Fibrine du sang, fibrine musculaire, fibrine végétale fournissant de 4,8 à 4,3 % d'azote ;

2° Albumine de l'œuf et du sérum fournissant de 3,9 à 4 % d'azote ;

3° La caséine, l'hémiprotéine, l'albumine pure de M. Wurtz, qui donnent 3,5 à 3,6 % d'azote ;

4° Une quatrième catégorie renfermerait les substances telles que l'osseine et la gélatine qui s'éloignent des matières albuminoïdes par l'ensemble de leurs caractères et ne fournissent que 2,55 à 3,00 % d'azote.

*Deuxième et troisième données fondamentales ; poids du dépôt brut insoluble et poids du carbonate et de l'oxalate de baryte.*

Le poids du dépôt insoluble dans l'eau, formé par la surchauffe de la matière albuminoïde avec la baryte, contient les sels barytiques des acides produits par le dédoublement de l'albumine ou de ses congénères qui forment avec la baryte des sels insolubles. Ces acides sont l'acide carbonique, l'acide oxalique, l'acide sulfureux et quelquefois un ou plusieurs acides gras, si la substance protéique employée contenait encore de la graisse ; il faut y ajouter un peu de phosphate alcalino-terreux et les produits de la corrosion du verre dans le cas de l'ébullition dans un ballon en verre. Il en résulte que l'on ne peut pas tirer grandes conséquences de la comparaison des poids de ces dépôts bruts entre eux et avec le poids de l'azote éliminé sous forme d'ammoniaque dans l'expérience correspondante.

L'albumine d'œufs coagulée a fourni des nombres qui variaient de 28 à 30 grammes, dans une série de 8 expériences, pour les poids des dépôts obtenus dans l'autoclave à 200°.

Pour la fibrine de sang de cheval, on a trouvé 32 grammes.

Pour l'albumine du sérum de sang de cheval, on a trouvé 30 grammes.

Pour le gluten bouilli avec l'alcool ou la fibrine végétale, on a trouvé 25 grammes.

Lorsqu'on examine plus attentivement la composition du dépôt barytique fourni par les diverses matières albuminoïdes chauffées avec  $BaH^2O^2$  à 160-200°, on constate qu'il renferme des proportions d'oxalate de baryte variables d'un produit à l'autre, mais constantes pour un même produit de même origine.

Ainsi, certaines albumines d'œuf du commerce ne m'ont fourni

que des traces d'oxalate ; une autre albumine d'œuf qui a servi à une série de cinq expériences a donné (série A) :

|                 | I    | II   | III  | IV   | V    |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Azote.....      | 3,81 | 3,67 | 3,75 | 4,06 | 3,95 |
| Dépôt brut..... | 28   | 30,5 | 32   | 30,5 | 31   |

Ce dépôt brut renferme pour 30 grammes, poids moyen :

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| Carbonate de baryte..... | 20 gr.     |
| Oxalate de baryte.....   | 5,7        |
|                          | <hr/> 25,7 |

Une troisième variété d'albumine a donné :

Expérience B.

|                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| Azote.....               | 3,9                  |
| Dépôt brut.....          | 30 grammes contenant |
| Carbonate de baryte..... | 14,5                 |
| Oxalate de baryte.....   | 12,5                 |
|                          | <hr/> 27,0           |

Il résulte de là, que si le rapport entre l'azote dégagé et le dépôt barytique brut est à peu près constant, il n'en est pas de même de la composition de ce dépôt qui peut renfermer des proportions très-variables d'oxalate et de carbonate. Ces phénomènes ne s'expliquent que si l'on admet que le groupement de l'oxamide  $\text{AzH}_2^2 > \text{C}^2\text{O}^2$  remplace en partie celui de l'urée  $\text{AzH}_2^2 > \text{CO}$ , de même que dans les feldspaths, les métaux alcalins se remplacent en proportions très-variées. On peut aussi supposer l'existence de deux albumines : l'une dérivant de l'urée, l'autre de l'oxamide, mélangées à doses diverses.

Le rapport entre le poids de l'azote éliminé et la somme des poids de carbonate et d'oxalate est très-voisin de celui que l'on devrait trouver, en supposant que l'azote dérive de la décomposition de l'urée et de l'oxamide.

Ainsi dans les expériences I, II, III, IV, V (série A).

|                                                     |      |
|-----------------------------------------------------|------|
| Le poids moyen d'azote est.....                     | 3,8  |
| Celui du carbonate de baryte est.....               | 20,0 |
| Celui de l'oxalate de baryte est.....               | 5,7  |
| L'azote calculé correspondant au carbonate est..... | 2,84 |
| L'azote calculé correspondant à l'oxalate est.....  | 0,71 |

Azote total calculé..... 3,55 qui ne diffère que de 0,25 du poids trouvé.

Dans l'expérience B,

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| L'azote calculé d'après le carbonate est..... | 2,05 |
| — — — l'oxalate est.....                      | 1,55 |

Azote total calculé..... 3,60 qui ne diffère que de 0,3 du poids trouvé 3,90.

*Caséine.* — Le poids du dépôt brut s'est élevé à 40 grammes %, mais la présence d'un savon barytique a été mise hors de doute lors du traitement à l'acide chlorhydrique par la mise en liberté d'un acide gras solide. La caséine soumise à l'expérience, bien que dégraissée à la benzine, n'avait pas été assez finement pulvérisée pour céder au dissolvant toute sa matière grasse. J'ai du reste constaté la présence de cette graisse par un nouveau traitement à l'éther après broyage. On a donc dû isoler, pour tirer parti de l'expérience, l'oxalate de baryte en précipitant la solution chlorhydrique filtrée d'une fraction du dépôt par l'ammoniaque.

D'un autre côté, on a dosé directement l'acide carbonique sur une autre portion du dépôt.

Les nombres trouvés ont donné % de caséine :

|                        |             |
|------------------------|-------------|
| Oxalate de baryte..... | 17,5        |
| Carbonate.....         | 7,6         |
|                        | <u>25,1</u> |

Azote correspondant à l'oxalate calculé d'après la décomposition de l'oxamide..... 2,17

|                                                                                   |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Azote correspondant au carbonate, calculé d'après la décomposition de l'urée..... | 1,08        |
|                                                                                   | <u>3,25</u> |
| Azote trouvé.....                                                                 | 3,54        |

Ici encore les nombres sont très-rapprochés et ne diffèrent que par 0,3.

*Sérine ou albumine du sérum de cheval :*

|                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| Dépôt brut.....          | 30 grammes contenant : |
| Oxalate de baryte.....   | 16,5                   |
| Carbonate de baryte..... | 10,5                   |
|                          | <u>27,00.</u>          |

|                                               |             |
|-----------------------------------------------|-------------|
| Azote correspondant à l'oxalate, calculé..... | 2,05        |
| — — au carbonate — .....                      | 1,50        |
| TOTAL.....                                    | <u>3,55</u> |

|                   |      |
|-------------------|------|
| Azote trouvé..... | 3,95 |
| Différence : 0,4. |      |

*Fibrine du sang de cheval :*

|                                               |                        |       |
|-----------------------------------------------|------------------------|-------|
| Dépôt brut.....                               | 32 grammes contenant : |       |
| Oxalate de baryte.....                        | 11,5                   |       |
| Carbonate de baryte.....                      | 20,5                   |       |
|                                               | <hr/>                  |       |
|                                               | 32,00                  |       |
| Azote correspondant à l'oxalate, calculé..... |                        | 1,43  |
| — — au carbonate, calculé.....                |                        | 2,11  |
|                                               |                        | <hr/> |
|                                               |                        | 4,34  |
| Azote trouvé.....                             |                        | 4,80  |
|                                               |                        | <hr/> |
| Différence.....                               |                        | 0,46  |

*Hemiprotéine :*

|                                               |                        |       |
|-----------------------------------------------|------------------------|-------|
| Dépôt brut.....                               | 30 grammes contenant : |       |
| Oxalate de baryte.....                        | 14,7                   |       |
| Carbonate de baryte.....                      | 11,5                   |       |
|                                               | <hr/>                  |       |
|                                               | 26,2                   |       |
| Azote correspondant à l'oxalate, calculé..... |                        | 1,82  |
| — — au carbonate, calculé.....                |                        | 1,63  |
|                                               |                        | <hr/> |
|                                               | TOTAL.....             | 3,45  |
| Azote trouvé.....                             |                        | 3,60  |

*Fibrine végétale (gluten épuisé par l'alcool bouillant) :*

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| Dépôt brut.....        | 25 grammes contenant : |
| Oxalate de baryte..... | 8,0                    |

Ici s'est présentée une particularité sur laquelle j'aurai à revenir par de nouvelles expériences. Le dépôt traité par l'acide chlorhydrique n'a dégagé que peu d'acide carbonique, par contre il s'est séparé une quantité très-notable d'un acide gras fluide. Ne supposant pas que le gluten épuisé plusieurs fois par l'alcool bouillant pût retenir des proportions sensibles de graisse, je n'avais pas réservé une portion du dépôt pour le dosage direct de l'acide carbonique ; l'expérience reste donc incomplète ; il s'agira de vérifier si l'acide gras trouvé en si forte proportion dérive du gluten lui-même ou d'un corps gras mélangé au début.

*Osséine* (déchets de fabrication des boutons d'os épuisés par l'acide chlorhydrique étendu) :

|                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| Dépôt brut pour 100..... | 26 grammes contenant : |
| Oxalate de baryte.....   | 5,0                    |
| Carbonate de baryte..... | 15                     |
|                          | <hr/> 20,0             |

La différence un peu notable doit être mise sur le compte de la présence d'un peu de savon barytique dérivant de la graisse non éliminée :

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| Azote correspondant à l'oxalate, calculé..... | 0,62       |
| — — au carbonate.....                         | <hr/> 2,13 |
| TOTAL.....                                    | 2,75       |
| Azote trouvé.....                             | 3,01       |
| Différence 0,25.                              |            |

De cette série d'analyses, qui sera reprise sur des bases de plus grande précision, afin d'établir des nombres rigoureux et définitifs, on peut déjà conclure qu'en général l'azote éliminé sous forme d'ammoniaque et trouvé directement dépasse de 0,3 à 0,4 environ pour 100 de matière protéique, ou de  $\frac{1}{10}$  de la dose totale l'azote calculé d'après les poids de carbonate et d'oxalate.

*Quatrième donnée fondamentale. — Poids de la baryte non précipitable par l'acide carbonique, mesurant la quantité d'acides forts, y compris l'acide acétique, contenus dans le mélange amidé.*

Cette donnée s'est révélée singulièrement constante pour les diverses matières protéiques ; évaluée en sulfate de baryte précipité par l'acide sulfurique, elle a été trouvée :

| Sulfate de baryte. |                      |         |              |
|--------------------|----------------------|---------|--------------|
| Pour 100 gram.     | d'albumine d'œuf     | égale à | 22,5—24—24,0 |
| Pour 100           | — sérine             | —       | 25           |
| — —                | — caséine            | —       | 24           |
| — —                | — fibrine            | —       | 24           |
| — —                | — hémiprotéine       | —       | 24           |
| — —                | — fibrine musculaire | —       | 22,2         |
| — —                | — gluten             | —       | 30 grammes   |
| — —                | — osséine            | —       | 13,2         |

A ce point de vue, le gluten se distingue par un excès de 6 grammes de sulfate de baryte et l'osséine offre cette particularité qu'elle fournit presque exactement moitié moins de baryte non précipitable par l'acide carbonique que les matières albuminoïdes.

Le poids moyen de 24 grammes de sulfate de baryte pour 200 d'albumine conduit assez exactement à 3 équivalents de ba-

ryum ( $68,5 = \frac{\text{Bar}}{2}$ ) pour 1 molécule (1612) d'albumine, en admettant, ce qui est probable, que l'alanine, que l'on rencontre en petites quantités dans le mélange amidé, retient un petit excès de baryte ; pour 3 équivalents de baryum, il ne faudrait que 22 grammes de sulfate de baryte.

*Cinquième donnée fondamentale. Acide acétique devenu libre.*

Ici encore les diverses matières albuminoïdes offrent une certaine constance.

La dose d'acide acétique trouvée correspond assez approximativement à 1 molécule pour le poids moléculaire (1612) de la matière albuminoïde.

Pour 100 grammes de matière albuminoïde, on a dû employer pour neutraliser l'acide acétique, les volumes suivants de soude normale à 1 équivalent de soude caustique par litre ( $\text{NaHO} = 40$ )

|                         |                   |         |
|-------------------------|-------------------|---------|
| Albumine.....           | 60 <sup>cc.</sup> | de NaHO |
| Sérine.....             | 58                | —       |
| Caséine.....            | 56                | —       |
| Fibrine du sang.....    | 60                | —       |
| Fibrine musculaire..... | 60                | —       |
| Hémiprotéine.....       | 53,6              | —       |
| Fibrine végétale.....   | 33,6              | —       |
| Osséine.....            | 24                | —       |

Sauf pour l'hémiprotéine, le gluten et l'osséine les différences peuvent être attribuées aux erreurs que comporte ce genre d'expérience.

Nous avons trouvé plus haut 3 équivalents de baryte ; d'un autre côté, nous constatons la présence de 1 équivalent d'acide acétique saturant 1 équivalent de baryte : restent deux équivalents ou 1 molécule de baryte saturant d'autres acides.

*Sixième donnée fondamentale. — Analyse élémentaire du mélange amidé ou de la substance protéique, moins  $\text{CO}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$ ,  $\text{AzH}^3$ , S, plus  $\text{H}^2\text{O}$ .*

Le produit évaporé à sec dans le vide était toujours très-peu coloré, friable, hygrométrique et ne contenant pas de matière minérale.

*Albumine d'œufs coagulée.*

1<sup>o</sup> Matière 0,317. —  $\text{CO}^2 = 0,566$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,227$

2<sup>o</sup> Matière 0,3695; acide sulfurique normal à 1 équivalent (49) par litre saturé par l'ammoniaque dégagée par la chaux sodée 3<sup>cc.</sup>, 1.

3<sup>e</sup> Matière 0,435; acide sulfurique normal saturé par l'ammoniaque 3<sup>cc</sup>, 7.

|                |             |
|----------------|-------------|
| Carbone.....   | 48,69       |
| Hydrogène..... | 7,95 — 7,82 |
| Azote.....     | 11,8 — 11,9 |

*Albumine du sérum coagulée.*

Matière 0,3175. —  $\text{CO}_2 = 0,5635$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,222$

|                |       |
|----------------|-------|
| Carbone.....   | 48,83 |
| Hydrogène..... | 7,76  |

*Caséine du lait de vache.*

Matière 0,344. —  $\text{CO}_2 = 0,625$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,213$

|                |       |
|----------------|-------|
| Carbone.....   | 49,81 |
| Hydrogène..... | 7,89  |

*Hémiprotéine :*

Matière 0,341. —  $\text{CO}_2 = 0,6145$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,249$

|                |      |
|----------------|------|
| Carbone.....   | 49,1 |
| Hydrogène..... | 8,11 |

*Fibrine du sang de cheval.*

1<sup>o</sup> Matière 0,327. —  $\text{CO}_2 = 0,587$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,2325$

2<sup>o</sup> — 0,285. —  $\text{CO}_2 = 0,512$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,201$

3<sup>o</sup> — 0,4275; acide sulfurique normal à 1 équivalent par litre saturé par l'ammoniaque 3<sup>cc</sup>, 7

|                |      |       |      |
|----------------|------|-------|------|
|                | 1    | 2     | 3    |
| Carbone.....   | 48,9 | 48,99 | ,    |
| Hydrogène..... | 7,90 | 7,84  | ,    |
| Azote.....     | ,    | ,     | 12,1 |

*Gluten ou fibrine végétale.*

Matière 0,354. —  $\text{CO}_2 = 0,6165$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,2425$

|                |      |
|----------------|------|
| Carbone.....   | 47,4 |
| Hydrogène..... | 7,6  |

*Fibrine musculaire de veau.*

Matière 0,331. —  $\text{CO}_2 = 0,5545$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,2345$

|                |      |
|----------------|------|
| Carbone.....   | 45,6 |
| Hydrogène..... | 7,86 |

*Osséine.*

1<sup>o</sup> Matière 0,3545. —  $\text{CO}_2 = 0,568$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,237$

2<sup>o</sup> — 0,275. —  $\text{CO}_2 = 0,447$ ; —  $\text{H}_2\text{O} = 0,190$



3° — 0,569. Acide sulfurique normal saturé par l'ammoniaque 5<sup>cc</sup>,4.

|                 | I    | II     | III  |
|-----------------|------|--------|------|
| Carbone.....    | 43,7 | — 44,3 | »    |
| Hydrogène... .. | 7,42 | 7,67   | »    |
| Azote.....      | »    | »      | 13,2 |

Nous voyons que les résultats sont presque identiques en ce qui concerne l'albumine de l'œuf, l'albumine du sérum, la caséine, la fibrine du sang, l'hémiprotéine. Les faibles différences observées dépendent des doses plus ou moins fortes de tyrosine contenues dans le mélange amidé. Nous verrons, en effet, que la caséine fournit plus de tyrosine que l'albumine ; la fibrine du sang se trouve entre deux ; on observe les mêmes relations pour le carbone.

Le mélange amidé de l'osséine offre une composition spéciale et bien distincte.

La fibrine de veau employée étant plutôt un tissu complexe qu'une matière albuminoïde et renfermant une proportion inconnue de tissu collagène, on s'explique par là facilement l'abaissement du carbone.

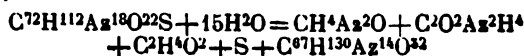
Les nombres fournis par les matières albuminoïdes proprement dites (albumine, caséine, etc.) peuvent se traduire par la formule figurative :

| C <sup>68</sup> H <sup>128</sup> Az <sup>14</sup> O <sup>32</sup><br>qui exige |      | ou par C <sup>68</sup> H <sup>130</sup> Az <sup>14</sup> O <sup>35</sup><br>qui exige |       |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Carbone.. .. .                                                                 | 49,2 | Carbone.....                                                                          | 48,86 |
| Hydrogène.....                                                                 | 7,75 | Hydrogène.. .                                                                         | 7,78  |
| Azote.....                                                                     | 11,8 | Azote.....                                                                            | 11,74 |

Cette formule comparée à celle de l'albumine C<sup>72</sup>H<sup>112</sup>Az<sup>18</sup>O<sup>22</sup>S nous montre que, pendant l'action de la baryte, il y a eu élimination de 2 molécules d'urée (C<sup>2</sup>H<sup>8</sup>Az<sup>4</sup>O<sup>2</sup>) trouvées directement, de 1 molécule d'acide acétique C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> trouvée directement, d'un atome de soufre et fixation de 14 ou 15 molécules d'eau.



La substitution de l'oxamide à l'urée ne modifierait pas beaucoup le sens de la réaction. Ainsi on pourrait admettre l'élimination de 1 molécule d'urée, de 1 molécule d'oxamide. L'équation suivante :



s'accorde également avec les résultats numériques trouvés et offre l'avantage de faire entrer en ligne de compte la présence du groupement oxamide. Ces équations ne peuvent du reste pas avoir la prétention de représenter le phénomène avec une exactitude rigoureuse, mais elles donnent néanmoins une idée *très-approchée* de ce qui se passe.

*Septième donnée fondamentale. — Détermination du poids de la tyrosine et de la leucine.*

J'ai attaché une certaine importance à la détermination du poids de la tyrosine contenue dans le mélange amidé ; il était nécessaire de savoir s'il convient ou non de lui accorder une place sérieuse dans l'interprétation des résultats analytiques.

Le dosage de la tyrosine s'effectue approximativement en traitant à froid le mélange amidé sec par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Le résidu est dissous dans l'eau ammoniacale et l'ammoniaque est chassée par l'ébullition ; par le refroidissement la tyrosine se sépare presque en entier, en longues aiguilles blanches, que l'on recueille sur un filtre taré et que l'on pèse après dessiccation.

On a trouvé ainsi en tyrosine pour 100 grammes

|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| d'albumine.....                | 2 <sup>gr</sup> ,03 — 2,4 |
| de caséine.....                | 4 <sup>gr</sup> ,12       |
| d'hémiprotéine .....           | 2 <sup>gr</sup> ,2        |
| de fibrine du sang de cheval.. | 3 <sup>gr</sup> ,2 — 3,5  |
| de fibrine végétale.....       | 2 <sup>gr</sup> ,00.      |

Il résulte de là que la tyrosine n'entre que dans une faible proportion dans la molécule albuminoïde, et que l'on peut la négliger dans l'interprétation générale des phénomènes.

Le poids de la leucine s'obtient d'une manière approchée, quoique moins exactement que celui de la tyrosine, en épuisant le mélange amidé sec par l'alcool à 90 %, et en recueillant les cristaux qui se forment par le refroidissement du liquide convenablement concentré. On peut aussi peser les cristaux qui se forment après refroidissement et concentration convenable de la solution aqueuse du mélange amidé.

On a trouvé ainsi pour l'albumine environ 24 à 26 grammes d'un mélange de leucine et de leucéine.

Vu l'identité presque complète des nombres trouvés à l'analyse élémentaire des mélanges amidés fournis par les principales ma-

tières albuminoïdes, et en laissant de côté la fibrine végétale qui offre quelques particularités sur lesquelles il convient de revenir, on peut admettre comme infiniment probable que ces mélanges sont constitués de même, non-seulement qualitativement, comme le prouve l'analyse immédiate, mais encore quantitativement. On arrive ainsi à cette conclusion que les matières albuminoïdes ont réellement un noyau commun, ayant pour toutes une constitution identique. Les différences observées entre les matières albuminoïdes dépendraient de la nature et de la dose des principes étrangers secondaires qui viennent se grouper autour de ce noyau.

Cette manière de voir découle de tout un ensemble de faits déjà signalés, ou qui le seront dans la suite de ce mémoire; elle est donc plus qu'une simple hypothèse. Elle fait revivre, sous une forme plus précise, l'ancienne théorie de la protéine de Mulder, avec cette différence que nous pouvons nous rendre compte de la constitution de ce noyau commun. La substitution plus ou moins complète du groupement oxamide au groupement de l'urée, les doses variables de tyrosine, l'intervention de certains groupements spéciaux secondaires, tel que celui de l'acide glutamique dans le gluten, et peut-être d'un acide gras, suffisent pour rendre compte des variations dans les propriétés des diverses matières albuminoïdes.

L'osséine, la gélatine appartiennent évidemment à un autre type, et le noyau, tout en ayant une constitution analogue, est différent. Nous en trouvons la preuve dans ce fait que toutes les données fondamentales sont distinctes de celles des matières albuminoïdes. L'analyse immédiate et élémentaire du mélange amidé nous montre, du reste, qu'il y a eu abaissement dans le rang des termes de la série homologue  $C^mH^{2n+1}AzO^2$  qui entrent dans la molécule.

Dans la suite de ce mémoire, qui sera publié très-prochainement, nous nous occuperons des données fondamentales qui restent à examiner, et notamment de l'analyse immédiate des mélanges amidés.

(A suivre.)

**Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique; par M. C. FRIEDEL.**

L'étude des combinaisons appelées par M. Kekulé moléculaires, parce qu'elles ne rentrent pas dans les lois généralement admises

de l'atOMICITÉ, présente un intérêt particulier. Il est évident, en effet, qu'une théorie générale de la combinaison chimique doit rendre compte de l'existence des combinaisons moléculaires, en même temps que des combinaisons atomiques. Elles ne diffèrent pas essentiellement les unes des autres ; elles obéissent toutes à la loi des proportions définies. Le caractère le plus saillant des premières est leur instabilité mise en évidence particulièrement par leur non existence à l'état de vapeur. Mais il existe des combinaisons atomiques qui participent de la même instabilité, et, comme on le verra par les expériences qui font l'objet de ce mémoire, les combinaisons dites moléculaires ne sont pas toujours entièrement dissociées à l'état de vapeur. La limite entre les unes et les autres ne paraît donc pas tracée nettement par les faits, et les lois, suivant lesquelles se forment les combinaisons moléculaires, doivent être recherchées avec le même soin qu'on a mis à trouver celles qui président aux combinaisons atomiques, afin de les faire rentrer toutes dans une loi générale de la combinaison. En le faisant, on ne diminuera pas la valeur de la théorie de l'atOMICITÉ, qui s'est montrée déjà si féconde, mais on la fortifiera en lui assignant son véritable rôle et en supprimant l'objection la plus grave qui pouvait être faite contre elle.

Ce sont ces considérations qui m'ont engagé à étudier avec attention les propriétés d'un composé que j'ai rencontré en faisant réagir le chlore sur l'oxyde de méthyle. Cette réaction intéressante, qui a déjà fourni à M. Regnault, les oxydes de méthyle di- et tétrachlorés, réalisée dans des conditions quelque peu différentes, m'a donné principalement deux produits : l'un est l'oxyde de méthyle monochloré, corps sur les propriétés duquel je me propose de revenir plus tard ; l'autre est une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique.

Ce dernier produit se forme dans un état plus grand de pureté lorsqu'on fait passer, dans un récipient refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, un mélange des gaz oxyde de méthyle et acide chlorhydrique secs et purs. Dans le récipient, il se condense un liquide limpide, mobile, fumant à l'air, très-volatil. Le liquide soumis à la distillation, ce qui se fait simplement en sortant le récipient du mélange réfrigérant, après l'avoir muni d'un tube abducteur plongeant dans un nouveau récipient fortement refroidi, distille à une température comprise entre  $-3^{\circ}$  et  $-1^{\circ}$ . Avant d'atteindre la température la plus basse, il laisse dégager beaucoup

d'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'il a été préparé en présence d'un excès de ce gaz. Dans une préparation faite avec excès d'acide chlorhydrique, on a eu un produit passant en entier à la distillation à  $-2^{\circ}$ .

La température a été prise au moyen d'un petit thermomètre dont le réservoir plongeait dans le liquide ; en se contentant de l'introduire dans la vapeur, on aurait des nombres beaucoup trop élevés pour la température d'ébullition, à cause de l'influence dominante du rayonnement. La distillation, surtout lorsqu'on se contente de laisser le vase distillatoire se réchauffer à l'air, se fait en grande partie sans ébullition et par simple volatilisation à la surface. On voit les couches superficielles refroidies par l'évaporation tomber au fond en produisant des stries.

Il importe, lorsqu'on fait cette opération, de ne laisser communiquer le récipient avec l'air extérieur qu'au moyen d'un tube à chlorure de calcium. La condensation de l'humidité dans l'intérieur du récipient fortement refroidi donnerait un produit dont les dernières gouttes ne se volatiliserait plus à la température ordinaire et seraient formées d'eau chargées d'acide chlorhydrique.

L'oxyde de méthyle bouillant, d'après M. Berthelot, à  $-22^{\circ}$ , on ne peut considérer le liquide obtenu que comme une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique, analogue aux combinaisons connues de l'éther avec certains chlorures, et aux intéressantes combinaisons d'éther et de brome que M. Schützenbergér a fait connaître il a quelque temps (1)

La composition du produit est assez variable et ne répond pas à une formule simple.

Pour y doser le chlore, on a pris dans une ampoule d'un poids connu une certaine quantité du liquide et on l'a enfermé dans un tube avec une solution d'azotate d'argent ; puis on a brisé l'ampoule et recueilli le chlorure d'argent avec le verre de l'ampoule. Les ampoules se remplissent assez facilement, à condition qu'on les termine par un tube capillaire très-allongé et qu'on les refroidisse avec un mélange réfrigérant. On a trouvé :

- I. — Matière employée — 0,300. Chlorure d'argent = 0,4626. Soit 38.14 % de chlore.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. xix, p. 8.

- II. — Première partie distillée. — Matière 0,228. Chlorure d'argent = 0,352. Soit 38.18 % de chlore.
- III. — 3<sup>e</sup> partie distillée jusque vers 0°. Matière = 0,2185. Chlorure d'argent 0,332. Soit 37,58 %
- IV. — 1<sup>re</sup> partie distillée, de -3° à -1°. — Matière = 0,258. Chlorure d'argent = 0,4166. Soit 39.75 %.
- V. — De -1° à 0°. — Matière = 0,329. Chlorure d'argent = 0,5011. Soit 37.67 %.
- VI. — A — 2°. — Matière = 0,394. Chlorure d'argent = 0,616. Soit 38.76 %.
- VII. — Matière = 0,5052. Chlorure d'argent = 0,7972. Soit 39.03 %.
- VIII. — Matière = 0,7519. Chlorure d'argent = 1,1863. Soit 38.87 %.
- IX. — Matière = 0,5846. Chlorure d'argent = 0,9106. Soit 38.49 %.
- X. — Matière = 0,6028. Chlorure d'argent = 0,9062. Soit 39.24 %.

On a fait une combustion du produit en se servant d'une ampoule soufflée dans un tube thermométrique, et dont la tige était recourbée de façon à pouvoir maintenir l'ampoule dans un mélange réfrigérant. L'ampoule était réunie au tube à oxyde de cuivre à l'aide d'un caoutchouc épais et de ligatures serrées; on en a brisé la pointe en appuyant en porte à faux dans le tube; puis on a fait distiller lentement le produit et on a achevé de chasser ce qui pouvait rester dans l'ampoule en la faisant traverser par le courant d'oxygène: elle était pour cela terminée en pointe du côté du fond.

On a trouvé: Matière employée = 0,4775. Acide carbonique: 0,5495  
Eau = 0,5838. Soit C = 31.38; H = 8.93 %.

Cette analyse a été faite avec le même produit que le dosage de chlore n° VI, qui a donné 38,67 % de chlore.

La formule  $6(C^2H^6O)5HCl$  exigerait C=31,40; H=8,94; Cl=38,71.

La formule  $C^2H^6O.HCl$  exige Cl=43,03, et la formule  $3C^2H^6O,2HCl$ , Cl=38,64 %. La moyenne entre ces deux nombres est 38,33, c'est-à-dire assez rapprochée des chiffres trouvés dans plusieurs des dosages.

En se reportant à ces dosages, on peut voir que la quantité de chlore est plus forte dans les produits distillant à plus basse température. J'ai déjà signalé le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit au commencement de la distillation du produit brut, ce qui indique que le liquide condensé change de composition à la distillation.

Les variations de compositions du produit doivent, je pense, être attribuées à l'état de dissociation dans lequel se trouve le composé, même à l'état liquide. On verra plus bas les raisons qu'il y a pour admettre qu'il en est ainsi.

Il était très-probable, *a priori*, que la combinaison devait se dissocier en passant à l'état de vapeur. C'est en partant de cette supposition et en cherchant un procédé commode d'analyse de la vapeur dans l'absorption de l'acide chlorhydrique par la potasse sèche, que je suis arrivé à reconnaître que la dissociation n'est pas totale. Ce fait important a été mis hors de doute par trois séries d'expériences.

1° *Analyse de la vapeur.* — On a d'abord introduit un fragment de potasse sèche dans un tube gradué renfermant sur le mercure un volume connu de vapeur. On l'a laissé en contact avec la vapeur aussi longtemps qu'il s'est produit une diminution de volume. L'oxyde de méthyle restant était ensuite mesuré. On constatait qu'il était entièrement absorbable par l'eau. D'autre part, on faisait un dosage de chlore dans le produit, comme il a été indiqué plus haut. On a trouvé que le volume d'acide chlorhydrique déduit du dosage de chlore est toujours plus grand que celui obtenu en retranchant du volume total de la vapeur le volume de l'oxyde de méthyle. Il y a donc une contraction qui est donnée par la différence de ces deux quantités.

Cette contraction indique qu'il y a encore combinaison à l'état de gaz entre une portion de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de méthyle, et en supposant que la partie combinée soit formée de 1 volume d'oxyde de méthyle et de 1 volume d'acide chlorhydrique condensés en 1 volume, ce qui est l'hypothèse la plus simple, on voit que la contraction est précisément égale à la quantité du produit combiné qui se trouve dans la vapeur.

I. — 19°<sub>3</sub> (à 746<sup>mm</sup> et à 160) du produit employé pour le dosage de chlore n° III, ont laissé, après l'action de la potasse sèche, 11°<sub>5</sub> à la même température et avec la même pression. Il y aurait donc sans contraction, 7°<sub>8</sub> d'acide chlorhydrique. Mais un mélange renfermant 37.58 % de chlore doit contenir 9°<sub>12</sub> d'acide chlorhydrique pour 11°<sub>5</sub> d'oxyde de méthyle. La contraction est donc 9,12 — 7,8 = 1,32 ou 6,4 % rapportée au volume sans condensation.

II. — 23,15 (à 18° et 753<sup>mm</sup>,0) ont laissé après l'action de la potasse 13°<sub>85</sub> (à 16° et 756<sup>mm</sup>,5). Ce dernier volume, ramené aux

conditions de température et de pression du premier, devient  $13^{\circ},768$ . La différence entre le volume primitif et l'oxyde de méthyle est donc  $9^{\circ},39$ . D'après l'analyse, on devrait avoir  $10^{\circ},91\text{HCl}$ . La contraction est donc de  $1^{\circ},52$  ou  $6,1\%$ .

2° *Densité de vapeur.* — L'étude de la densité de vapeur du produit a conduit au même résultat. On a pu se servir pour mesurer cette densité de l'appareil de M. Hofmann, que l'on a modifié en y ajoutant un tube latéral relié au tube gradué au moyen de deux bouchons en caoutchouc et d'un tube épais de même substance. Cette disposition permet de prendre les densités sous des pressions variées. A défaut de cathétomètre, un simple niveau permet de lire avec une exactitude suffisante la différence de niveau du mercure dans les deux branches, ou d'établir l'égalité quand on veut. Dans les expériences où une certaine colonne de mercure se trouve échauffée au-dessus de la température intérieure ou refroidie au-dessous, on en tient compte comme d'ordinaire.

On a eu quelque peine à trouver un procédé convenable pour introduire la vapeur dans le tube barométrique. Lorsqu'on veut briser la pointe de l'ampoule à l'intérieur du tube, en appuyant à faux, l'ampoule étant plongée dans le mercure, le dégagement de la vapeur est si rapide que presque toujours il s'en échappe une partie. Si l'on brise par un choc l'ampoule introduite en entier dans le tube, le tube barométrique est brisé lui-même par la volatilisation subite de la vapeur. On a essayé d'employer des ampoules à longue tige deux fois recourbée, que l'on maintenait dans un mélange réfrigérant et que l'on ouvrait avant d'en introduire la pointe dans le tube barométrique ; mais il y a toujours perte ainsi d'une très-petite quantité de la vapeur. On a enfin réussi en faisant une ampoule à longue tige dans un tube capillaire à parois épaisses. La tige était recourbée deux fois, de manière que la pointe pouvait être engagée sous le tube barométrique, l'ampoule elle-même restant dans un mélange réfrigérant. La pointe était rayée avec une lame d'acier de manière à pouvoir être facilement brisée en s'appuyant sur les parois du tube. Le dégagement peut être modéré comme on veut, dans ces conditions ; quand il est complet, on chauffe l'ampoule, de manière à chasser la vapeur, et à la remplir de mercure par le refroidissement.

Lorsque le produit est pur, il se volatilise complètement à la température ordinaire. Lorsqu'il s'y est introduit un peu d'eau pendant la distillation, celle-ci reste au fond de l'ampoule chargée



d'acide chlorhydrique et ne peut plus être chassée, ce qui élève la densité. Le même inconvénient se produit lorsqu'on opère avec un produit préparé depuis longtemps ; il y a à la longue une très-légère réaction de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de méthyle, avec formation de chlorure de méthyle et d'eau.

La densité peut être prise ainsi facilement, soit à la température extérieure, soit en faisant passer à plusieurs reprises dans le manchon de l'eau refroidie avec de la glace, à des températures descendant jusque vers  $1^{\circ}$ , soit enfin avec la vapeur d'acétone, d'alcool ou d'eau, jusqu'à  $100^{\circ}$ .

On a trouvé ainsi les nombres suivants :

Produit bouillant de  $-3^{\circ}$  à  $-1^{\circ}$ , la même ayant servi au dosage de chlore n° III.

I. Matière employée =  $0^{\text{sr}}, 2337$ .

1. Température de la vapeur  $T = 21^{\circ}5$ .  
Volume de la vapeur  $V = 171^{\text{cc}}, 75$ .  
Pression barométrique  $H = 762^{\text{mm}}, 5$ .  
Hauteur du mercure dans le tube  $-h = 202^{\text{mm}}, 0$ .  
Il résulte de là pour la densité à  $21^{\circ}5$  et  $560^{\text{mm}}, 5$ .  $D = 1.539$ .
2.  $T = 17^{\circ}2$ .  $V = 169^{\text{cc}}, 6$ .  $-h = 210^{\text{mm}}$ .  $-H = 763^{\text{mm}}, 0$ ;  
d'où densité à  $17^{\circ}2$  et  $553^{\text{mm}} = 1.557$ ;
3.  $T = 5^{\circ}$ .  $V = 164^{\text{cc}}, 3$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 233^{\text{mm}}$ ;  
d'où densité à  $5^{\circ}$  et  $529^{\text{mm}} = 1.609$ .
4.  $T = 2^{\circ}, 3$ .  $V = 162^{\text{cc}}, 5$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 246^{\text{mm}}, 5$ ;  
d'où densité à  $2^{\circ}, 3$  et  $521^{\text{mm}}, 5 = 1.634$ .
5.  $T = 2^{\circ}, 0$ .  $V = 162^{\text{cc}}, 2$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 241$ ;  
d'où densité à  $2^{\circ}$  et  $521^{\text{mm}} = 1.637$ .
6.  $T = 3^{\circ}$ .  $V = 163^{\text{cc}}$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 240$ ;  
d'où densité à  $3^{\circ}$  et  $522^{\text{mm}} = 1.632$ .
7.  $T = 4^{\circ}$ .  $V = 163, 5$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 237^{\text{mm}}$ ;  
d'où densité à  $4^{\circ}$  et  $525^{\text{mm}} = 1.623$ .
8.  $T = 6^{\circ}, 1$ .  $V = 164^{\text{cc}}, 6$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 232^{\text{mm}}$ ;  
d'où densité à  $6^{\circ}, 1$  et  $530^{\text{mm}} = 1.609$ .
9.  $T = 9^{\circ}$ .  $V = 166^{\text{cc}}$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 227^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $9^{\circ}$  et  $535^{\text{mm}} = 1.597$ .
10.  $T = 10^{\circ}$ .  $V = 166^{\text{cc}}, 3$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 225^{\text{mm}}, 5$ ;  
densité à  $10^{\circ}$  et  $536^{\text{mm}}, 5 = 1.596$ .
11.  $T = 13^{\circ}$ .  $V = 167^{\text{cc}}, 6$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 219^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $13^{\circ}$  et  $543^{\text{mm}} = 1.581$ .
12.  $T = 14^{\circ}$ .  $V = 168^{\text{cc}}$ .  $H = 762^{\text{mm}}$ .  $-h = 217^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $14^{\circ}$  et  $545^{\text{mm}} = 1.577$ .
13.  $T = 18^{\circ}$ .  $V = 170^{\text{cc}}, 3$ .  $H = 760^{\text{mm}}, 3$ .  $-h = 207^{\text{mm}}, 4$ ;

densité à 18° et 553<sup>mm</sup>,2 = 1.554.

II. Matière employée = 0<sup>gr</sup>,2565.

1. T = 22°5. V = 192<sup>cc</sup>,3. H = 757<sup>mm</sup>,0. — h = 203<sup>mm</sup>,3;  
densité à 22°5 et 553<sup>mm</sup>,7 = 1.533
2. T = 25°5. V = 140<sup>cc</sup>,7. H = 757<sup>mm</sup>,1;  
densité à 25.5 et 757<sup>mm</sup>,1 = 1.517
3. T = 99°9. V = 183<sup>cc</sup>,9. H = 757<sup>mm</sup>,0;  
densité à 99°9 et 757<sup>mm</sup>,0 = 1.479.
4. T = 99°9. V = 167<sup>cc</sup>,83. H = 757<sup>mm</sup>. Pression de mercure  
en plus + h = 71<sup>mm</sup>,5;  
densité à 99°9 et 828<sup>mm</sup>,5 = 1.481.

III. Matière employée (dosage de chlore 39.03 %) = 0,338;

1. T = 22°7. V = 184<sup>cc</sup>,3. H = 754<sup>mm</sup>,5;  
densité à 22°7 et 754<sup>mm</sup>,5 = 1.517.

IV. 1. Matière employée (Cl = 38.87 %) Ampoule engagée = 0<sup>gr</sup>,299.

1. T = 23°5. V = 205<sup>cc</sup>,7. H = 752.7. — h = 79<sup>mm</sup>,5;  
densité à 23°5 et 670<sup>mm</sup> = 1.527.
2. T = 99°7. V = 184<sup>cc</sup>,8. H = 752<sup>mm</sup>,0. Pression de mercure  
en plus + h = 227<sup>mm</sup>,9;  
densité à 99°7 et 975<sup>mm</sup>,9 = 1.464.
3. T = 23°. V = 182<sup>cc</sup>,2. H = 748<sup>mm</sup>,7;  
densité à 23° et 748<sup>mm</sup>,7 = 1.544.
4. T = 20°3. V = 169<sup>cc</sup>,4. H = 753<sup>mm</sup>,5. —  
+ h = 40<sup>mm</sup>,2.  
densité à 20°3 et 790<sup>mm</sup>,9 = 1.555.
5. T = 20°3. V = 157<sup>cc</sup>,35. H = 753<sup>mm</sup>,5. —  
+ h = 94<sup>mm</sup>,1;  
densité à 20°3 et 844<sup>mm</sup>,6 = 1.5675.
6. T = 20°3. V = 141<sup>cc</sup>,6. H = 753<sup>mm</sup>,2. —  
+ h = 180<sup>mm</sup>,1;  
densité à 20°3 et 927<sup>mm</sup>,7 = 1.582.
7. T = 20°3. V = 124<sup>mm</sup>,85. H = 753<sup>mm</sup>,2. —  
+ h = 293<sup>mm</sup>,0;  
densité à 20°3 et 1012<sup>mm</sup>,5 = 1.6005.
8. T = 20°5. V = 116<sup>mm</sup>,2. H = 753<sup>mm</sup>,2. —  
+ h = 365<sup>mm</sup>,6;  
densité à 20°5 et 1114<sup>mm</sup>,8 = 1.6092.
9. T = 20°85. V = 116<sup>cc</sup>,8. H = 753<sup>mm</sup>,1. —  
+ h = 368<sup>mm</sup>,95;  
densité à 20°85 et 1115<sup>mm</sup>,9 = 1.608.
10. T = 1°5. V = 153<sup>cc</sup>,0. H = 753<sup>mm</sup>;

- densité à  $1^{\circ},5$  et  $750^{\text{mm}},3 = 1.698$ .
11.  $T = 1^{\circ},37$ .  $V = 135^{\text{cc}},1$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ .  $+h = 74^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $1^{\circ},37$  et  $824,7 = 1.749$ .
  12.  $T = 1^{\circ},25$ .  $V = 135,1$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ .  $+h = 69^{\text{mm}},5$ ;  
densité à  $1^{\circ},25$  et  $819^{\text{mm}},6 = 1.759$ .
  13.  $T = 3^{\circ},75$ .  $V = 124^{\text{cc}},3$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ .  $+h = 110^{\text{mm}},0$ ;  
densité à  $3^{\circ},75$  et  $859^{\text{mm}},9 = 1.839$ .
  14.  $T = 0^{\circ},87$ .  $V = 123^{\text{cc}},1$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ .  $+h = 96^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $0^{\circ},87$  et  $816^{\text{mm}},1 = 1.867$ .
  15.  $T = 1^{\circ}$ .  $V = 125^{\text{cc}},5$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ .  $+h = 100^{\text{mm}},5$ ;  
un peu de liquide condensé.  
densité à  $1^{\circ}$  et  $850^{\text{mm}},5 = 1.852$ .
  16.  $T = 1^{\circ},25$ .  $V = 153^{\text{cc}},1$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $1^{\circ},25$  et  $750^{\text{mm}},29 = 1.690$ .
  17.  $T = 3^{\circ},12$ .  $V = 153^{\text{cc}},5$ .  $H = 753^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $3^{\circ},12$  et  $750^{\text{mm}},29 = 1.697$ .
  18.  $T = 6^{\circ}$ .  $V = 161^{\text{cc}},8$ .  $H = 752^{\text{mm}},8$ ;  
densité à  $6^{\circ}$  et  $750^{\text{mm}},09 = 1.633$ .
  19.  $T = 7^{\circ},5$ .  $V = 164^{\text{cc}},4$ .  $H = 752^{\text{mm}},8$ ;  
densité à  $7^{\circ},5$  et  $750^{\text{mm}},09 = 1.615$ .
  20.  $T = 10^{\circ},2$ .  $V = 167^{\text{cc}},7$ .  $H = 752^{\text{mm}},9$ ;  
densité à  $10^{\circ},2$  et  $750^{\text{mm}},1 = 1.599$ .
  21.  $T = 13^{\circ},5$ .  $V = 171^{\text{cc}},6$ .  $H = 750^{\text{mm}},09$ ;  
densité à  $13^{\circ},5$  et  $750^{\text{mm}},09 = 1.579$ .
  22.  $T = 16^{\circ}$ .  $V = 174^{\text{cc}},9$ .  $H = 752^{\text{mm}},8$ ;  
densité à  $16^{\circ}$  et  $750^{\text{mm}},09 = 1.565$ .
  23.  $T = 20^{\circ},3$ .  $V = 179^{\text{cc}},4$ .  $H = 752^{\text{mm}},7$ ;  
densité à  $20^{\circ},3$  et  $749^{\text{mm}},99 = 1.548$ .
  24.  $T = 20^{\circ},75$ .  $V = 179^{\text{cc}},1$ .  $H = 754^{\text{mm}},5$ ;  
densité à  $20^{\circ},75$  et  $751^{\text{mm}},6 = 1.550$ .
  25.  $T = 20^{\circ},8$ .  $V = 204^{\text{cc}},2$ .  $H = 753^{\text{mm}},0$ .  $-h = 88^{\text{mm}},0$ ;  
densité à  $20^{\circ},8$  et  $664^{\text{mm}},5 = 1.538$ .
  26.  $T = 20^{\circ},8$ .  $V = 169^{\text{cc}},1$ .  $H = 754,95$ .  $+h = 41^{\text{mm}},0$ ;  
densité à  $20^{\circ},8$  et  $792^{\text{mm}},97 = 1.556$ .
  27.  $T = 20^{\circ},8$ .  $V = 152^{\text{cc}},1$ .  $H = 755^{\text{mm}}$ .  $+h = 122^{\text{mm}},5$ ;  
densité à  $20^{\circ},8$  et  $874^{\text{mm}},3 = 1.569$ .
  28.  $T = 20^{\circ},8$ .  $V = 137^{\text{cc}},9$ .  $H = 755^{\text{mm}}$ .  $+h = 204^{\text{mm}},8$ ;  
densité à  $20^{\circ},8$  et  $956^{\text{mm}},2 = 1.582$ .
  29.  $T = 20^{\circ},3$ .  $V = 137^{\text{mm}},8$ .  $H = 754^{\text{mm}},9$ .  $+h = 202^{\text{mm}},2$ ;  
densité à  $20^{\circ},3$  et  $953^{\text{mm}},6 = 1.585$ .
  30.  $T = 19^{\circ},5$ .  $V = 137^{\text{cc}},1$ .  $H = 758^{\text{mm}},5$ .  $+h = 196^{\text{mm}},5$ ;  
densité à  $19^{\circ},5$  et  $955^{\text{mm}},6 = 1.589$ .
  31.  $T = 78^{\circ},5$  (vap. d'alcool).  $V = 185^{\text{cc}},4$ .  $H = 759^{\text{mm}},4$ .  $+h = 153^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $78^{\circ},5$  et  $908^{\text{mm}},8 = 1.480$ .

32.  $T=61^{\circ}$ .  $V=184^{\text{cc}}$ ,2.  $H=762^{\text{mm}}$ ,0.  $+h=105^{\text{mm}}$ ,5;  
densité à  $61^{\circ}$  et  $865,2=1.4904$  (1),
33.  $T=62^{\circ}$ .  $V=184^{\text{cc}}$ ,65.  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=106^{\text{mm}}$ ,3;  
densité à  $62^{\circ}$  et  $866^{\text{mm}}=1.4908$ .
34.  $T=61^{\circ}$ .  $V=174^{\text{cc}}$ ,6.  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=163^{\text{mm}}$ ,1;  
densité à  $61^{\circ}$  et  $928^{\text{mm}}$ ,6=1.4905.
35.  $T=60^{\circ}$ .  $V=171^{\text{cc}}$ ,4.  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=165^{\text{mm}}$ ,7;  
densité à  $60^{\circ}$  et  $926^{\text{mm}}$ ,2=1.489.
36.  $T=60^{\circ}$ ,5.  $V=171^{\text{cc}}$ ,5.  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=166^{\text{mm}}$ ,8;  
densité  $60^{\circ}$ ,5 et  $927^{\text{mm}}=1.492$ .
37.  $T=59^{\circ}$ .  $V=147,5$ .  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=308^{\text{mm}}$ ,2;  
densité à  $59^{\circ}$  et  $1069^{\text{mm}}$ ,4=1.4975.
38.  $T=59^{\circ}$ .  $V=136^{\text{cc}}$ ,8.  $H=762^{\text{mm}}$ .  $+h=386^{\text{mm}}$ ;  
densité à  $56^{\circ}$  et  $1147^{\text{mm}}$ ,2=1.505.

(A suivre).

**Tableau pour la transformation des densités;** par A. THEUNIS,  
ingénieur, chef des travaux au laboratoire de chimie industrielle à l'Uni-  
versité de Louvain.

L'obtention de beaucoup de produits chimiques exige le concours de l'eau : la cristallisation par dissolution, la concentration et l'évaporation à sec sont fréquemment employées.

Dans ce dernier cas, la quantité d'eau à ajouter pour la dissolution joue un rôle important, car elle influe directement sur la dépense de combustible.

La comparaison de deux lessives de densités différentes, à ce dernier point de vue, peut se faire rapidement à l'aide du tableau que j'ai dressé (2).

Dans les manipulations du laboratoire, on peut s'en servir avantageusement alors qu'on se propose de faire une solution d'un degré déterminé. Pour quelques corps privilégiés, tels que la potasse et la soude caustiques, les carbonates de potasse et de soude, etc., on peut atteindre le même but par la pesée et en consultant des tables consignées dans certains ouvrages de chimie, tables qui indiquent les quantités en poids de ces corps correspondant aux différents degrés Baumé.

(1) Dans cette opération, il s'est introduit  $0^{\circ},5$  d'air, dont on a tenu compte pour le calcul de cette densité et des suivantes.

(2) Nous regrettons de ne pouvoir insérer ce tableau qui, en raison de son développement est incompatible avec le texte du Bulletin. (Rédaction.)

L'usage de la table me paraît cependant préférable pour les raisons suivantes :

1° On n'a pas l'inconvénient d'une pesée ; 2° on peut l'appliquer à la plupart des corps.

La table permet de passer sans tâtonnements d'un liquide ayant une densité déterminée à un autre ayant une densité moindre et réciproquement.

La détermination des nombres contenus dans ce tableau a été faite à l'aide de la formule

$$X = 100 \frac{D-d}{d-1}$$

D est la densité supérieure,  $d$  la densité inférieure, X est la quantité d'eau (exprimée en centimètres cubes) à ajouter à 100 centimètres cubes de liqueur ayant la densité D pour passer à la densité  $d$ .

Cette formule résulte d'ailleurs de l'équation

$$(100 + X) d = 100 D + X$$

En effet 100 centimètres cubes après addition de X centimètres cubes deviennent  $(100 + X)$  ; le poids de ce dernier volume est exprimé par

$$(100 + X) d$$

Une autre expression du même poids est  $100 D + X$  d'où l'équation ci-dessus. En la résolvant par rapport à X, on a :

$$X = 100 \frac{D-d}{d-1}$$

Le tableau dressé d'après cette formule est parfaitement applicable à presque tous les liquides plus denses que l'eau ; il faut en excepter les mélanges d'eau et d'acide sulfurique, d'eau et d'acide nitrique ; le premier mélange donne lieu à une contraction de volume ; le deuxième à différents hydrates ou combinaisons chimiques qui apportent dans la densité des influences dont la formule ne tient pas compte.

L'acide acétique ne possède point non plus des densités proportionnelles aux quantités d'eau avec lesquelles il se trouve mélangé et par conséquent la table ne lui est nullement applicable ; on sait en effet qu'au delà de 68 % d'acide acétique le liquide devient plus léger de telle sorte qu'une liqueur à 85 % a environ le même poids spécifique qu'un autre acide à 38 %.

Je me permettrai de faire remarquer cependant que j'ai constaté

que dans les cas mentionnés ci-dessus l'écart n'est pas très-prononcé et l'on peut me semble-t-il se servir encore avantageusement de la table.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

### CHIMIE MINÉRALE.

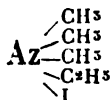
Sur la constitution des combinaisons ammoniacales et du sel ammoniac; par MM. V. MEYER et M. LECCO (1).

Suivant que l'azote est envisagé comme triatomique ou comme pentatomique, le sel ammoniac est considéré comme une combinaison moléculaire de  $\text{AzH}^3$  et  $\text{HCl}$  ou comme une combinaison saturée de l'azote. Les nombreuses expériences tentées pour décider entre ces deux opinions peuvent encore laisser des doutes. Les auteurs ont cherché une nouvelle voie pour élucider cette importante question, et ils se sont adressés aux dérivés de substitution de l'ammoniaque.

Les combinaisons de la *triméthylamine* avec l'*iodure d'éthyle*, d'une part, de la *diméthyléthylamine* et de l'*iodure de méthyle*, d'autre part, conduisent à des iodures quaternaires



qui doivent être différents l'un de l'autre, s'ils constituent des combinaisons moléculaires; qui doivent au contraire être identiques s'ils constituent des dérivés de l'azote pentatomique :



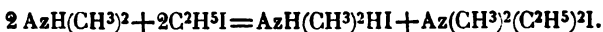
Pour la facilité du travail les auteurs sont partis de la *diméthylamine* et de la *diéthylamine* qu'ils ont transformées en chlorures



*Diméthylamine et iodure d'éthyle.* — La diméthylamine a été

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 233.

préparée par la nitroso-diméthylamine, d'après le procédé de MM. Baeyer et Caro (t. XXII, p. 259). Elle fut traitée, en solution très-concentrée par son équivalent d'iode d'éthyle, vers 80° en tubes scellés, pour la convertir en iodhydrate de diméthyléthylamine. Mais contrairement à cette prévision, le produit salin est exempt de ce sel, ou à peu près, et se trouve formé des iodures de diméthylamine et de diméthyle-diéthylammonium.



La diméthylamine fut de nouveau séparée par distillation avec la potasse et l'iode quaternaire fut converti, après purification, en chlorure, par l'action du chlorure d'argent. Le chlorure formé, qui est extrêmement soluble dans l'alcool froid, est facile à séparer du chlorure de potassium qui peut l'accompagner. Il est très-déliquescent, mais on peut l'obtenir pourtant en cristaux volumineux par l'évaporation sur l'acide sulfurique.

*Diéthylamine et iode de méthyle.* — Comme dans le cas ci-dessus, on obtient l'iode secondaire et l'iode quaternaire et de faibles quantités seulement d'iodhydrate de diéthylméthylamine. La réaction est très-énergique : on ajoute goutte à goutte la base à de l'iode de méthyle en excès et bien refroidi. Le mélange salin fut privé de la diéthylamine par distillation avec de la potasse, et l'iode de diméthyle-diéthylammonium fut converti en chlorure.

Les chlorures  $\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{C}^2\text{H}_5 + \text{C}^2\text{H}_5\text{Cl}$  et  $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl}$  ont même composition. Pour résoudre la question qui fait le but du travail, il fallait rechercher s'ils sont identiques ou isomériques. L'identité se trouve parfaitement établie par les faits suivants : *A* désigne la base dérivée de la diéthylamine, *B* celle dérivée de la diméthylamine.

*Chlorure, sulfate et azotate.* — Le chlorure des deux bases forme des cristaux brillants extrêmement déliquescents, très-solubles dans l'alcool ; il ne fond pas à 290° quand il est sec. Le sulfate et l'azotate sont aussi fort déliquescents. On n'a pu trouver aucune différence entre les sels *A* et *B*.

*Réaction des chlorures A et B.* — Le chlorure de platine produit dans leur solution un précipité pulvérulent cristallisable dans l'eau bouillante en cristaux quadratiques d'un jaune orange, dont la forme cristalline, déterminée par M. Groth, est absolument identique dans les deux cas. (Rapport des axes = 1 : 1,0854. Fa-

ces  $p$ ,  $b^{1/2}$ ,  $h^1$ . Angles  $p$ :  $b^{1/2} = 123^{\circ}5'$ ;  $b^{1/2}$ :  $b^{1/2} = 107^{\circ}18'$ ;  $b^{1/2}$ :  $h^1 = 126^{\circ}15'$ . La solubilité est la même : 1000<sup>p</sup> d'eau dissolvant 10<sup>p</sup> de sel A et 10<sup>p5</sup> du sel B. Les chloraurates, chlorures zinciques doubles, picrates sont en tous points semblables.

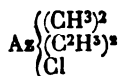
Le *picrate* forme un précipité composé d'aiguilles brillantes jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles fragiles, fusibles à  $285^{\circ}$ .

*Distillation du chlorure.* — Elle donne lieu dans les deux cas à de la méthyle-diéthylamine et à du chlorure de méthyle.



La décomposition est des plus nettes. La méthyle-diéthylamine a été caractérisée par l'analyse de son chloroplatinate.

L'identité entre les deux chlorures quaternaires A et B ne permet pas de les envisager comme des combinaisons moléculaires, renfermant l'une  $\text{CH}^3\text{Cl}$  et l'autre  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ . Leur formule doit donc être écrite



Il est parfaitement légitime d'étendre cette conclusion à tous les chlorures d'ammonium, y compris le sel ammoniac lui-même.

**Action d'une température élevée sur le permanganate de potassium; par M. C. RAMMELSBURG (1).**

La calcination du permanganate de potassium, d'après le traité de chimie de Gmelin, lui fait perdre 10,8<sup>0</sup>/100 d'oxygène; le résidu est une poudre noire à laquelle l'eau enlève du manganate, en laissant 54<sup>0</sup>/100 d'oxyde noir de manganèse.

La décomposition du permanganate varie avec la température; une calcination ménagée fournit beaucoup de manganate, tandis qu'avec une forte calcination, il ne reste que des traces de ce sel. Dans ce cas les  $\frac{3}{8}$  de l'oxygène se dégagent et le résidu qui est de 84,8<sup>0</sup>/100 renferme  $\text{K}^2\text{Mn}^2\text{O}^5$  et se décompose par l'eau en potasse et en un manganite acide  $2\text{K}^2\text{Mn}^5\text{O}^{11}$ , composition qui rappelle celle des psilomélanes potassiques.

Mitscherlich a annoncé que la solution du permanganate évaporée dans le vide avec de la potasse s'altère à peine, et que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 232.



ses solutions alcalines étendues verdissent à chaud, mais que la dilution doit être telle que l'oxygène mis en liberté puisse rester dissous. Suivant Aschoff cette réduction est due à la présence de matières organiques de la potasse, et Mohr a montré qu'elle n'a pas lieu si l'on emploie de la potasse récemment fondue. L'auteur confirme ces faits quant à ce qui concerne les solutions étendues; ces phénomènes n'ont du reste aucun rapport avec la décomposition du permanganate par une lessive alcaline concentrée et bouillante, décomposition accompagnée d'un dégagement d'oxygène.

*Nouvel hydrate de peroxyde de manganèse.* — L'hydrate obtenu par l'action de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  sur le permanganate renferme, d'après Mitscherlich,  $\text{MnO}^2.\text{H}^2\text{O}$ . En ajoutant peu à peu de l'eau au mélange d'acide sulfurique et de permanganate, l'auteur a obtenu un hydrate  $3\text{MnO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ , qui paraît déjà avoir été observé par Berthier et par Dingler.

**Action de l'iode sur le borax ; par M. J. BOTTOMLEY (1).**

Une solution bouillante de 27<sup>gr</sup>8 de borax dans 250<sup>cc</sup> d'eau dissout 7<sup>gr</sup> d'iode ; la solution concentrée à 200<sup>cc</sup> est jaune et laisse déposer après quelques jours des cristaux de borax non modifié ; par la concentration, les eaux-mères deviennent de plus en plus foncées jusqu'à paraître opaques ; en même temps il se dégage des vapeurs d'iode. En solution étendue, le borax dissout l'iode, mais en solution concentrée, les iodures et iodates formés sont décomposés par l'acide borique mis en liberté.

Si l'on ajoute de l'acide borique à une solution bouillante d'iodure de potassium, la solution se colore en jaune, mais sans dégager d'iode. Si alors on y ajoute un iodate, la solution se colore en brun par de l'iode libre. L'acide borique met donc en liberté et l'acide iodhydrique et l'acide iodique, qui se décomposent mutuellement en donnant de l'iode.

**Sur une nouvelle modification du phosphore ;**

par E. J. HOURTON et E. THOMPSON (2).

On sait depuis longtemps que le phosphore qui a été chauffé avec de la potasse concentrée, conserve l'état liquide pendant

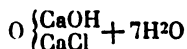
(1) *Chemical News*, t. xxxi, p. 76.

(2) *Journal of Franklin Institut* 1874.

quelque temps après son refroidissement. Les auteurs en lavant à l'eau du phosphore ainsi traité, l'ont conservé durant des mois à l'état liquide. Soumis au refroidissement, il s'est solidifié à  $+3^{\circ},3$ . Ce phosphore ne s'oxyde pas à l'air et ne luit pas dans l'obscurité. Lorsqu'il se solidifie, il se transforme en partie en phosphore ordinaire et en un phosphore pulvérulent et cristallin.

**Sur le chlorure de calcium basique; par M. H. GRINSHAW (1).**

Lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée de chlorure de calcium et qu'on filtre, on obtient par le refroidissement de longues aiguilles qui ont été décrites comme renfermant  $3 \text{ CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 16 \text{ H}_2\text{O}$ . L'auteur a soumis ce sel à un nouvel examen et il représente sa composition par la formule.



**Action de la chaleur sur l'iodure d'argent;**  
par M. G. F. RODWELL (2).

L'auteur admet trois modifications allotropiques de l'iodure d'argent : 1° une modification plastique, tenace, rougeâtre, transparente et amorphe, produite entre  $116^{\circ}$  et le point de fusion; 2° une modification cassante, opaque, d'un gris bleuâtre, cristalline, produite au-dessous de  $116^{\circ}$ ; 3° la modification fondue; versée dans l'eau froide, cette dernière modification se prend en une masse amorphe, jaune et opaque. Le maximum de densité est situé vers  $116^{\circ}$ , c'est-à-dire au moment où l'iodure d'argent passe de l'état amorphe à l'état cristallin.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur l'aldéhyde formique et sur le formiate de méthyle;**  
par M. J. VOLHARD (3).

M. Hofmann prépare l'aldéhyde formique par la combustion incomplète de la vapeur d'alcool méthylique au contact d'une spi-

(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 280.

(2) *Chemical News*, t. xxx, p. 288.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 128.

rale de platine, il opère dans un appareil fermé, de manière à recueillir tout le produit formé. L'auteur modifie cette disposition en employant une lampe sans flamme, remplie d'alcool méthylique et dont la mèche est surmontée d'une spirale de platine. Pour recueillir les produits de la combustion, on surmonte la mèche d'un entonnoir dont la pointe recourbée est reliée aux appareils de condensation, terminés par un aspirateur. Après une heure d'expérience le produit est suffisant pour constater les principaux caractères de l'aldéhyde formique. Néanmoins le rendement est faible.

L'auteur a cherché à préparer l'aldéhyde formique en partant du formiate de méthyle. Celui-ci devrait se transformer en aldéhyde formique comme son dérivé perchloré se transforme en phosgène à 350°, ainsi que l'a fait voir M. Calhours. Mais il n'en est rien et la chaleur le dédouble principalement en oxyde de carbone et alcool méthylique.

La meilleure manière de préparer le formiate de méthyle consiste à saturer l'esprit de bois d'acide chlorhydrique et à le distiller sur du formiate de calcium (130 p. d'esprit de bois saturé de HCl et 100 grammes de formiate). On l'ajoute peu à peu sur ce sel, en agitant; on fait refluer les vapeurs pendant quelque temps, puis on distille au bain-marie.

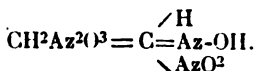
Le formiate de méthyle bout à 30° 4, sous une pression de 712°. Densité à 0° = 0,9928.

**Sur l'acide méthylnitrolrique; par M. J. TSCHERNIAK (1).**

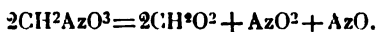
M. V. Meyer a montré que l'action de l'acide azoteux sur le nitrométhane potassique fournit un composé bien cristallisé, qui ne peut être que l'acide méthylnitrolrique. Si l'on cherche à préparer ce corps en quantité notable, en suivant le procédé employé pour l'acide éthylnitrolrique, on n'en obtient point, ce qui tient à son altérabilité en présence de l'eau. Il faut pour l'obtenir éviter toute élévation de température. On dissout 5 grammes de nitrométhane dans la plus petite quantité d'eau possible; on y ajoute 8 grammes d'azotite de potassium, en solution moyennement concentrée, et des fragments de glace pour abaisser la température du mélange à 0°, puis on y verse de l'acide sulfu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 114. — 1785, no 2.

rique étendu, également refroidi à 0°. On ajoute ensuite au liquide, coloré en vert par l'acide azoteux, de la potasse jusqu'à coloration rouge persistante, puis on neutralise de nouveau exactement par l'acide sulfurique étendu. Après avoir débarrassé la solution de l'acide azoteux libre, par l'addition de craie, on l'agite avec de l'éther. Celui-ci abandonne par l'évaporation de beaux prismes transparents d'acide méthylnitrolique.



Cet acide constitue des cristaux volumineux brillants. Il fond à 64° en se décomposant. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis le colorent en rouge. Il se décompose spontanément au bout de quelques jours. Sa décomposition par la chaleur donne naissance à des vapeurs nitreuses et à de l'acide formique.



Lorsqu'on fait bouillir l'acide méthylnitrolique avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble nettement en acide formique et protoxyde d'azote.

**Sur une modification cristallisée de la dichloraldéhyde ;**  
par M. O. JACOBSEN (1).

Lorsqu'on mélange le dichloracétal avec 5 fois son poids d'acide sulfurique, la dichloraldéhyde qui se sépare se prend au bout de quelque temps en une masse semi-fluide renfermant la dichloraldéhyde ordinaire, son polymère amorphe, décrit par M. Paterno, et un deuxième polymère que l'auteur nomme *paradichloraldéhyde*. On le purifie aisément en le dissolvant dans l'alcool bouillant, après avoir lavé le produit à l'eau et à l'alcool étendu. Il cristallise par le refroidissement.

Il se forme directement par la dichloraldéhyde ordinaire, lorsqu'on laisse celle-ci en contact avec de l'acide sulfurique.

La paradichloraldéhyde cristallise dans l'alcool en pyramides hexagonales volumineuses, de 1,69 de densité, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, les hydrocarbures, l'acide acétique. Elle fond à 129-130° et se sublime à 210-220° en régénérant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 87.

un peu de dichloraldéhyde ; cette transformation est complète et rapide à 240-245°; aussi n'a-t-on pu prendre la densité de vapeur de la paradichloraldéhyde.

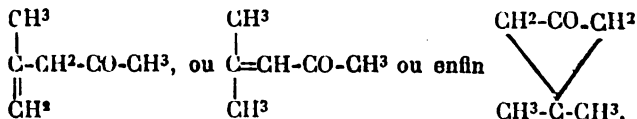
Le chlore transforme ce corps, dissous dans le tétrachlorure de carbone, en chlorure de trichloracétyle.

**Action de la chaleur sur le chlorhydrate de diacétonamine ;**  
par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur a montré que la diacétonamine (t. XXIII, p. 276) donne dans diverses circonstances un liquide qui paraît être de l'oxyde de mésityle. MM. Engelhardt et Latschinoff sont arrivés au même résultat.

Le chlorhydrate de diacétonamine fut soumis à la distillation. Vers 130-140°, il distille un liquide incolore et la température s'élève finalement à 180°. Le résidu renferme beaucoup de sel ammoniac. Si on épuise celui-ci par l'alcool, on obtient une solution presque noire qui renferme un chlorhydrate très-hygroscopique et incristallisable, ainsi que la base qu'il renferme et que les autres sels de cette base.

Le produit distillé commence à bouillir à 60°, température à laquelle il passe de l'acétone ; lorsque la température eut atteint 130°, l'auteur lava le résidu à l'eau, ainsi que ce qui avait passé au-dessous de cette température et soumit le tout ensemble à la rectification, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium. La majeure partie passa à 130-133° et le point d'ébullition se fixa à 132° après plusieurs rectifications. Les propriétés et la composition de ce corps sont celles de l'oxyde de mésityle  $C^6H^{10}O$ . D'après ce mode de formation, l'oxyde de mésityle peut avoir les formules de structure suivantes :



La formation d'acétone dans la décomposition du chlorhydrate de diacétonamine ne s'explique que par la formation simultanée de propylénimide ou d'un isomère de l'allylamine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 252.

**Sur les sélénures de méthyle et de benzyle ;  
par M. C. LORING JACKSON (1).**

**Monosélénure de méthyle**  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . — La substance décrite sous ce nom par MM. Woehler et Dean constitue le disélénure. Le monosélénure s'obtient facilement par le procédé qui a servi à M. Rathke (t. XIII, p. 328), pour obtenir le sélénure d'éthyle, c'est-à-dire en distillant le pentasélénure de phosphore avec de la soude et du méthylsulfate de potassium. Purifié par distillation, le sélénure de méthyle constitue un liquide mobile, incolore, très-réfringent, doué d'une odeur extrêmement désagréable. Il bout à  $58^{\circ}2$  et brûle avec une flamme bleue. Il est plus dense que l'eau, qui le décompose peu à peu, surtout à chaud ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il n'est pas attaqué par la soude et par  $\text{HCl}$  ; mais il se dissout dans l'acide azotique.

**Chloroplatinate de diméthylsélénine**  $[(\text{CH}_3)_2\text{Se}]^2\text{PtCl}_4$ . — Le chlorure de platine ajouté au sélénure de méthyle produit un précipité rouge pâle, devenant jaune par l'ébullition avec l'eau ; on peut le purifier par cristallisation dans l'alcool. Il forme des lamelles composées d'aiguilles plumeuses, très-peu solubles dans l'eau, assez altérables.

**Azotate**  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}(\text{AzO}_3)\text{OH}$  (?) — Longs prismes incolores fusibles à  $90^{\circ}5$ , volatils au-dessous de  $100^{\circ}$ , solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. On les obtient par dissolution du sélénure de méthyle dans l'acide azotique.

**Chlorure**  $(\text{CH}_3)_2\text{SeCl}_2$ . — Il se précipite en écailles incolores par l'addition de  $\text{HCl}$  à la solution aqueuse concentrée de l'azotate ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond à  $59^{\circ}5$  et commence à se décomposer à  $70^{\circ}$ . Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther.

**Bromure**  $(\text{CH}_3)_2\text{SeBr}_2$ . — Précipité jaune obtenu comme le chlorure. Sa solution alcoolique l'abandonne en écailles nacréées, fusibles à  $82^{\circ}$  en se décomposant. Il est assez instable et sa solution alcoolique se décompose à chaud. Il se forme aussi par union directe de  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  et de  $\text{Br}_2$ .

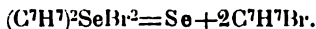
**L'iodure**  $(\text{CH}_3)_2\text{SeI}_2$  est très-instable ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il n'a pas été obtenu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 100.

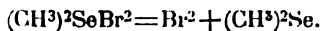
cristallisé. Le *cyanure* paraît être très-instable. Le *sulfate* forme des aiguilles blanches. L'*oxyde* n'a pas pu être obtenu.

*Monoséléniure de benzyle*  $(C^7H^7)^2Se$ . — On l'a préparé par l'action du chlorure de benzyle sur le sélénure de sodium (soude alcoolique additionnée de  $P^2Se^3$ ). Après l'évaporation de l'alcool, il reste en longues aiguilles blanches qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et dans l'éther ; on obtient en même temps des lamelles jaunes de diséléniure. Il peut cristalliser en prismes isolés. Son odeur est faible ; il fond à  $45^{\circ}5$  ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution alcoolique, additionnée de  $PtCl^4$ , donne une poudre jaune, insoluble dans l'eau, qui représente la combinaison  $[(C^7H^7)^2Se]PtCl^4$ .

Lorsqu'on chauffe le sélénure de benzyle avec de l'acide azotique, on obtient une masse blanche, presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool qui l'abandonne en cristaux rhombiques fusibles à  $88^{\circ}$ . Le chlorure, obtenu par l'addition de  $HCl$  à la solution alcoolique du nitrate, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes. Ce chlorure est très-altérable à chaud ; le bromure et l'iodure n'ont pu être obtenus, car ils se décomposent aussitôt avec séparation de sélénium :



tandis que le bromure de diméthylsélénine se décompose d'après l'équation :



#### Sur les acides dibromacétique et glyoxylique ;

par M. W. H. PERKIN (1).

Après avoir rappelé ses travaux antérieurs, publiés avec M. Duppa, sur l'acide dibromacétique, l'auteur indique, comme moyen de préparation de cet acide, l'action en tubes scellés du brome sur l'anhydride acétique.

Lorsqu'on fait bouillir le dibromacétate d'argent avec de l'eau, il se dépose du bromure d'argent, et la solution renferme les acides dibromacétique et glyoxylique libres :



(1) *Chemical News*, t. xxxi, p. 65.

Si l'on chauffe ce sel avec de l'éther, il se forme une combinaison qui paraît renfermer  $C^4H^2Br^2O^4$ .

Pour retirer l'acide glyoxylique obtenu par la décomposition du dibromacétate d'argent, on fait bouillir la solution avec du carbonate d'argent, on filtre et on concentre. Par l'exposition sur l'acide sulfurique, il cristallise en prismes clinorhombiques qui ont pour composition  $C^2H^4O^4$ . Chauffé à  $120^\circ$  avec de l'alcool, il donne un dérivé de substitution qui renferme  $C^2H(C^2H^3)^3O^4$ . L'auteur a préparé les sels de potassium, de sodium et de calcium. Lorsqu'on décompose ce dernier par de l'oxalate ammonique, ou qu'on neutralise directement l'acide glyoxylique par l'ammoniaque, on obtient un sel cristallisé qui renferme



(Voir l'article suivant.)

**Sur la formule de l'acide glyoxylique ; par M. DEBUS (1).**

On sait que l'auteur envisage l'acide glyoxylique comme renfermant  $C^2H^2O^3$  et non  $C^2H^4O^4$ . Lorsqu'on oxyde l'alcool, il se forme successivement de l'aldéhyde, de l'acide acétique et de l'acide glycolique  $C^2H^4O^3$ . Ce dernier, qui est à la fois acide et alcool, se transforme par déshydrogénation en acide glyoxylique  $C^2H^2O^3$ , à la fois acide et aldéhyde. Le glycol en s'oxydant donne de même un composé aldéhydique, le glyoxal  $C^2H^2O^2$ , dont la constitution n'est pas mise en doute ; or, ce corps se transforme en acide glyoxylique par l'oxydation, comme les aldéhydes se transforment en acides, sans que la quantité d'hydrogène change dans la molécule.

Les récentes expériences de M. Perkin, loin d'inflimer la valeur de la formule  $C^2H^2O^3$ , viennent plutôt l'appuyer. La combinaison ammoniacale décrite par M. Perkin, et que l'auteur a déjà décrite autrefois, renferme  $C^2H^3AzO^3$ . M. Perkin l'envisage comme une amide dérivée d'un sel ammoniacal hypothétique  $C^2H^3(AzH^4)O^4$  qui perdrait une molécule d'eau au sein même de sa solution aqueuse. L'auteur regarde cette interprétation comme inadmissible. Du reste, cette combinaison se comporte non comme une amide mais comme un sel ammoniacal, car le chlorure de platine précipite du chloroplatinate d'ammonium de sa solution.

1) *Chemical News*, t. xxxi, p. 65.



**Action des acides sur les dérivés nitrés de la série grasse :**  
par MM. V. MEYER et J. LOCHER (1).

Le nitréthane fournit de l'hydroxylamine par l'action de l'acide sulfurique ; l'acide phosphoreux le transforme, d'après M. Geuther, en acide acétique et ammoniaque (t. XXIV, p. 28). Les auteurs pensent que l'acide phosphoreux s'oxyde aux dépens de l'hydroxylamine d'abord formée. Il fallait, pour établir la réalité de cette hypothèse, montrer que les acides aqueux, en général, déboulent le nitréthane en acide acétique et hydroxylamine et, en second lieu, que l'hydroxylamine est réduite par l'acide phosphoreux. Ces deux points ont été, en effet, vérifiés (2).

L'acide chlorhydrique ordinaire décompose complètement à 100° le nitréthane en acide acétique et hydroxylamine ; la réaction est très-rapide à 130-150° :



La décomposition ainsi comprise ne doit s'appliquer qu'aux dérivés nitrés primaires et non aux dérivés secondaires. On a fait quatre expériences parallèles : avec le nitrométhane, le nitréthane, le nitropropane normal et le nitropropane secondaire. Les trois premiers ont, en effet, fourni les acides correspondants : formique, acétique et propionique. Quant au nitropropane secondaire, il n'est pas modifié par l'acide chlorhydrique au-dessous de 150°. A cette température, il fournit une substance volatile, de nature acétonique, des matières ulmiques brunes et pas d'hydroxylamine.

**Nouveau mode de formation de l'hydroxylamine ;** par  
MM. V. MEYER et J. LOCHER (3).

La règle à peu près générale d'après laquelle les composés nitrés sont transformés en composés amidés par réduction n'a pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 219.

(2) Les auteurs signalent quelques expériences relatives à l'action de l'hydrogène sur l'hydroxylamine. Cette base n'est pas altérée par l'action du gaz hydrogène. Mais si on mélange la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine avec du tétrachlorure de platine, il se dépose, par l'action de l'hydrogène, du platine métallique et l'hydroxylamine est ramenée à l'état d'ammoniaque. Cette réduction est incomplète à froid, mais totale à 100°.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 215.

encore été appliquée à des combinaisons renfermant plus d'un groupe  $AzO^2$  ou d'un autre terme d'oxydation de l'azote uni au même atome de carbone. Les expériences suivantes montrent que dans ce cas la règle n'est pas générale.

*Réduction du dinitropropane.* — Le dinitropropane

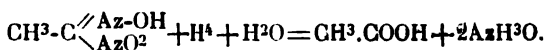


(voir t. XXIV, p. 30) étant introduit en petits fragments dans un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique concentré, il se produit une réaction très-vive, impossible à modérer, et qui entraîne la perte de beaucoup de matière. Il faut opérer avec de l'acide étendu, agiter fréquemment et refroidir de temps à autre pour empêcher l'ébullition du mélange. Le liquide, privé de l'étain par  $H^2S$ , abandonne par la concentration une cristallisation abondante de *chlorhydrate d'hydroxylamine*. L'autre produit de la réaction est de l'acétone, qu'on peut recueillir par distillation ; elle passe avec les premières gouttes d'eau. La réaction s'effectue suivant l'équation :



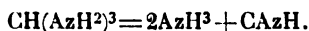
Des traces seulement de protoxyde d'azote accompagnent ces deux produits de la réaction.

*Réduction de l'acide éthylnitrolique.* — L'acide éthylnitrolique peut être envisagé comme un dérivé de l'hydroxylamine (t. XXIII, p. 305). Lorsqu'on le réduit sans certaines précautions, on n'obtient pourtant, comme produit basique, que de l'ammoniaque. Mais lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu à une bouillie d'acide éthylnitrolique, à laquelle on a ajouté de la grenaille d'étain, la réaction s'opère avec élévation de température, mais sans formation de produits secondaires. Lorsque l'addition d'acide ne produit plus d'élévation de température, la réaction est terminée. La distillation du produit étendu d'eau fournit de l'acide acétique et la solution retient du *chlorhydrate d'hydroxylamine* :



*Réduction du nitroforme.* — L'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le nitroforme est très-violente ; mais on peut la modérer si l'on a soin de verser le nitroforme sur le mélange d'étain et de  $HCl$  étendu. Les produits de la réaction sont alors

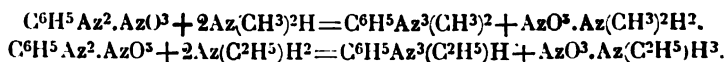
du *chlorure d'ammonium*, du *chlorhydrate d'hydroxylamine*, de l'*acide cyanhydrique*, un peu de *protoxyde d'azote* et une substance réduisant le nitrate d'argent, peut-être de l'*acide formique*. L'ammoniaque et l'*acide cyanhydrique* paraissent résulter de la décomposition d'une certaine quantité de triamidométhane d'abord formé :



Sur les amides du diazobenzol ; par MM. Ad. BAEYER  
et C. JAEGER (1).

M. Kekulé a envisagé le diazoamidobenzol de Griess comme une amide phénylée  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzAzAzC}^6\text{H}^5\text{H}$  ; M. Griess, en s'appuyant sur de nouvelles expériences, envisage au contraire ce corps comme renfermant  $\text{C}^6\text{H}^4 = \text{AzH} = \text{AzH} = \text{AzH} = \text{C}^6\text{H}^4$  (voir t. XXIV, p. 43).

Les auteurs ont entrepris une série d'expériences pour éclaircir cette question. L'action de l'aniline sur un sel de diazobenzol donne d'après M. Kekulé l'amide phénylée. L'ammoniaque devrait donner de même l'amide  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzAzAzH}^2$  ; cependant la réaction est beaucoup plus complexe, ainsi que l'a fait voir M. Griess ; on pourrait donc être tenté d'attribuer à la présence du phényle le rôle que joue l'aniline dans la préparation du diazoamidobenzol. Il n'en est rien pourtant, car les radicaux de la série grasse peuvent remplacer le phényle pour donner des combinaisons analogues. Ainsi la diméthylamine et l'éthylamine réagissent comme l'aniline sur le nitrate de diazobenzol.



Les auteurs donnent aux produits ainsi formés les noms de *diazobenzoldiméthylamide* et de *diazobenzoléthylamide*, le diazoamidobenzol étant lui-même la *diazobenzolphénylamide*. Les bases tertiaires, comme la triméthylamine, paraissent se comporter comme l'ammoniaque.

*Diazobenzoldiméthylamide*. — Elle se sépare à l'état huileux lorsqu'on ajoute de la diméthylamine à une solution aqueuse de nitrate de diazobenzol. On la purifie par distillation avec la vapeur

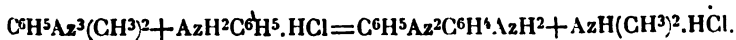
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 148.

d'eau. C'est une huile jaunâtre, d'une odeur faiblement aromatique. Chauffée en petite quantité, elle distille, mais en grande quantité, elle détone et produit dans ce cas de la diméthylamine. Elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, etc., ainsi que dans les acides; elle joue du reste le rôle d'une base faible, mais ses sels sont très-instables et sont décomposés par l'eau avec formation de phénol, de diméthylamine et dégagement d'azote. Cette décomposition est celle qu'éprouvent les sels de diazoamidobenzol. Le chlorhydrate se forme par l'action de HCl sec sur la solution étherée de l'amide; il se sépare à l'état cristallin, mais ne tarde pas à s'hydrater et à se décomposer. La solution étherée de l'amide donne avec l'acide picrique des aiguilles jaunes peu solubles dans l'éther et qui constituent le picrate, sel assez stable, qui a été analysé.

*Diazobenzoléthylamide.* — Elle s'obtient comme la précédente et possède les mêmes propriétés. Le picrate est un peu plus instable.

Cette base est probablement identique avec l'éthyldiazobenzolimide de Griess, obtenue par l'action de l'éthylamine sur le perbromure de diazobenzol.

Les combinaisons diazoïques s'unissent, comme on sait, avec les amides et les phénols; c'est ce qui a lieu par exemple pour l'amidazobenzol et l'oxyazobenzol. Les dérivés précédents se comportent de même. Lorsqu'on les traite par le chlorhydrate d'aniline, on obtient après quelques jours de l'amidazobenzol et il se forme en même temps du chlorhydrate d'éthylamine ou de diméthylamine, par exemple :



Lorsqu'on ajoute un excès de résorcine et de la potasse à une solution étendue d'azotate de diazobenzol, on obtient le dioxyazobenzol  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2$  qui se sépare, par l'addition d'acide chlorhydrique, sous la forme d'un précipité rouge qui cristallise dans l'éther en aiguilles d'un rouge foncé. Ce composé est sublimable. Après sublimation, il fond à 66°.

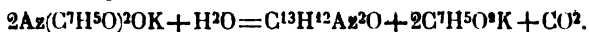
Le même produit se forme par l'action de la résorcine sur la diazobenzoldiméthylamide; seulement la diméthylamine est mise en liberté.

**Formation de la diphenylurée par l'acide dibenzhydroxamique et sur la transformation de l'acide benzoïque en aniline; par M. H. ROTERMUND (1).**

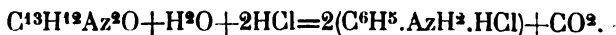
M. Lossen a annoncé que le dibenzhydroxamate de potassium se décompose à 100° en benzoate et en un corps insoluble dans l'eau (t. XVIII, p. 361). C'est cette réaction dont l'auteur a entrepris l'étude.

Lorsqu'on chauffe une solution aqueuse claire de dibenzhydroxamate de potassium, il se dégage un gaz qui est de l'acide carbonique pur; la solution filtrée ne renferme que du benzoate de potassium. Quant au corps insoluble qui se forme, il a été purifié par cristallisation dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles brillantes, généralement rougeâtres. De l'analyse et des réactions de ce composé, il résulte qu'il constitue la *diphenylurée*  $C^{13}H^{12}Az^2O$ ; l'auteur a établi son identité avec la diphenylurée ordinaire.

La décomposition du dibenzhydroxamate de potassium a donc lieu suivant l'équation :



L'auteur discute la possibilité de la formation d'un composé  $C^{19}H^{19}Az^3O$  se formant par une réaction analogue et possédant une composition centésimale très-voisine de celle de la diphenylurée; ses réactions pourraient être les mêmes en n'envisageant que la nature des produits de décomposition; c'est en étudiant quantitativement quelques réactions que l'auteur a pu établir que le corps en question possède bien la formule  $C^{13}H^{12}Az^2O$ . L'acide chlorhydrique décompose la diphenylurée en produisant de l'aniline et de l'acide carbonique



Le composé  $C^{19}H^{19}Az^3O$  donnerait de même :

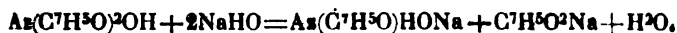


La quantité d'aniline et de  $CO^2$  formés répondent à la première de ces équations.

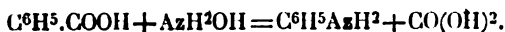
*Influence d'un excès de base sur la décomposition des dibenzhydroxamates.* — M. Lossen a déjà remarqué que l'acide dibenzhydroxamique se décompose par un excès de baryte en acides benzoïque et benzhydroxamique. Pour s'assurer si la différence

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t, CLXXV, p. 257,

entre cette décomposition et celle du sel potassique est due à la présence d'un excès de base, l'auteur a dissous une quantité donnée d'acide dibenzhydroxamique dans une quantité équivalente de soude, puis dans une quantité double de soude. Dans le premier cas, la solution se décompose avec production de diphénylurée; dans le second cas, au contraire, il ne se forme pas de diphénylurée, mais de l'acide benzhydroxamique.

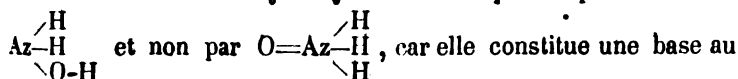


Dans la formation de la diphénylurée, on peut admettre que l'acide dibenzhydroxamique se dédouble d'abord en acides benzoïque et benzhydroxamique, et que ce dernier se décompose ensuite en diphénylurée, eau et  $\text{CO}^2$ . La diphénylurée elle-même pouvant se dédoubler en aniline et  $\text{CO}^2$ , ce qui permet d'expliquer la réaction finale de l'hydroxylamine sur l'acide benzoïque par l'équation :



**Sur la constitution de l'hydroxylamine et de ses dérivés amidés ;**  
par M. W. LOSSEN (1).

La constitution de l'hydroxylamine est exprimée par la formule



même titre que l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'elle s'unit aux acides sans élimination d'eau. Les deux premiers atomes d'hydrogène de

la formule  $\text{Az} \begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$  sont évidemment différents du troisième quant

à leur mode d'attache et à leur fonction. Mais il y a plus, ces deux atomes d'hydrogène sont différents l'un de l'autre, ainsi que le montre l'isomérisie entre les acides benzanilshydroxamique (fusible à 188-184°) et anisobenzhydroxamique (fusible à 147°) :



et entre quelques autres dérivés analogues. On ne conçoit pas

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 271 à 305.

(2) Dans son premier mémoire sur ces dérivés (voir *Bulletin*, t. XXI, p. 363), l'auteur les envisageait comme contenant un des radicaux d'acide à la place de l'hydrogène hydroxylique.  
(Réd.)

dans cette manière de voir l'existence d'isomères lorsque les trois atomes d'hydrogène sont substitués par un même radical. Il existe cependant deux tribenzhydroxylamines isomériques; peut-être l'un des deux isomères a-t-il pour formule  $O = Az(C^7H^5O)^3$ .

Après avoir discuté toutes ces formules, l'auteur expose les recherches qu'il a entreprises pour résoudre les questions qu'elles soulèvent.

**ACIDES ANISHYDROXAMIQUE ET DIANISHYDROXAMIQUE.** — On obtient ces acides par l'action du chlorure d'anisyle (1) sur une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de soude en quantité suffisante pour mettre l'hydroxylamine en liberté; à mesure qu'on ajoute le chlorure d'anisyle, on ajoute en même temps de la soude pour fixer le chlore. Le produit brut est un mélange d'acides anishydroxamique, dianishydroxamique et anisique. Le premier est enlevé au mélange par l'eau bouillante, en même temps qu'une partie de l'acide anisique. Pour le séparer de ce dernier, on le traite par l'éther dans lequel il est insoluble, ou on le transforme en sel de baryum, qui est insoluble dans l'eau, tandis que l'anisate est soluble. Quant à l'acide dianishydroxamique, on le sépare du reste de l'acide anisique en le traitant par une solution froide de carbonate sodique, qui ne dissout guère que l'acide anisique. Une digestion prolongée avec le carbonate alcalin pourrait décomposer l'acide dianishydroxamique.

L'acide *anishydroxamique*  $Az(C^8H^7O^2)H^2O$  est soluble dans l'alcool, dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, insoluble dans la benzine. Sa solution aqueuse bouillante l'abandonne en lamelles incolores fusibles à 156-157°. Sa solution est colorée en violet par le chlorure ferrique, comme les autres acides monohydroxamiques.

Le sel acide de potassium  $Az(C^8H^7O^2)HKO + Az(C^8H^7O^2)H^2O$  est en longues aiguilles aplaties, peu solubles.

L'acide *dianishydroxamique* est moins soluble dans l'alcool que l'acide dibenzhydroxamique auquel il ressemble. Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans la benzine. Il cristallise en aiguilles

(1) L'auteur prépare le chlorure d'anisyle en soumettant à la distillation dans l'air raréfié le produit de l'action de  $PCl_5$  sur l'acide anisique. Après que tout l'oxychlorure de phosphore a distillé, le résidu, très-coloré, se concrète par le refroidissement en longues aiguilles, fusibles déjà à la température de la main. M. Cahours avait décrit ce chlorure comme étant liquide. (Note de l'auteur.)

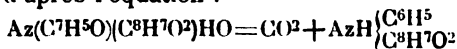
fusibles à 142-143°. La baryte en excès le dédouble en anisate et anishydroxamate.

**ACIDE BENZANISHYDROXAMIQUE**  $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^1\text{O})(\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^2)\text{HO}$ . — Il se forme par l'action du chlorure d'anisyle sur l'acide benzhydroxamique ; on le lave à la benzine et à l'eau bouillante, puis on le fait cristalliser dans l'alcool d'où il se dépose en prismes ou en aiguilles fusibles à 131-132°.

Les alcalis en excès dédoublent cet acide en acides anisique et benzhydroxamique. (Pour reconnaître la nature de cet acide et de ses homologues, on le traite par l'acide chlorhydrique bouillant, qui le dédouble en acide benzoïque ou homologues et chlorhydrate d'hydroxylamine.)

L'eau bouillante décompose le sel potassique neutre en donnant de l'acide anisique et de la diphenylurée. Voir, au sujet de cette décomposition, la note précédente de M. Rotermund.

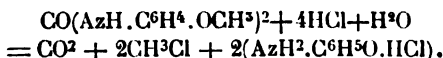
Lorsqu'on fond l'acide benzanishydroxamique, il se décompose en dégageant du gaz ; si l'on distille ensuite le produit de la décomposition, il passe de l'acide anisique et de l'anisanilide, que M. Cahours a décrit comme cristallisant en fines aiguilles ; l'auteur l'a obtenue en aiguilles aplaties, fusibles à 168-169°. Sa formation a lieu d'après l'équation :



**ACIDE ANISOBENZHYDROXAMIQUE**  $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}^1\text{O}^2)(\text{C}^7\text{H}^3\text{O})\text{HO}$ . — Il s'obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide anishydroxamique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 147-148°.

La baryte en excès le dédouble en acide benzoïque et acide anishydroxamique. Son sel de potassium se décompose à l'ébullition en acide benzoïque et dianisylurée ou diméthoxyphénylurée

$\text{CO} < \begin{matrix} \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \end{matrix}$ . Ce corps est très-peu soluble dans l'alcool, même bouillant ; il cristallise en aiguilles qui fondent à 232-234° en se décomposant en partie. L'acide chlorhydrique concentré le décompose à 200° en  $\text{CO}^2$ ,  $\text{CH}^3\text{Cl}$  et chlorhydrate d'amidophénol



Le chlorhydrate d'amidophénol obtenu ainsi est très-pur ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorure ferrique le colore en violet, et le chlorure de chaux en excès en vert. La soude



en précipite l'amidophénol en lamelles incolores qui ne tardent pas à se colorer en violet en présence d'un excès d'alcali. Son point de fusion est situé vers 184°, mais à ce moment le corps est très-coloré et en grande partie décomposé. Cet amidophénol paraît identique à celui que M. Koerner a préparé par le nitrophénol fusible à 114°.

La distillation de l'acide anisobenzhydroxamique le décompose en CO<sup>2</sup>, acide benzoïque et benzoylamidanisol  $\text{AzH} \begin{pmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \end{pmatrix}$ , qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 153-154°. L'acide chlorhydrique à 180° le décompose en acide benzoïque, chlorure de méthyle et chlorhydrate d'amidophénol.

TRIBENZHYDROXYLAMINES ISOMÉRIQUES. — Le chlorure de benzoyle, agissant sur l'acide dibenzhydroxamique, donne naissance à une tribenzhydroxylamine identique à celle que l'auteur a obtenue précédemment ; mais elle est mélangée avec un corps de même composition, mais doué de propriétés différentes, l'auteur la désigne par la lettre  $\beta$ . Pour obtenir ces corps, l'auteur ajoute 4 parties de chlorure de benzoyle, dissous dans 5 parties de benzine, à 10 parties de dibenzhydroxamate d'argent placés dans 30 parties de benzine. Après 18 jours de repos à froid, tout le sel d'argent est converti en chlorure, mélangé aux produits de la réaction, qui sont à peu près insolubles dans la benzine. On filtre et on épuise le dépôt par l'éther, qui dissout principalement la tribenzhydroxylamine  $\beta$ , puis par l'alcool qui dissout la tribenzhydroxylamine ordinaire ou  $\alpha$ , en même temps qu'un peu d'acide dibenzhydroxamique mis en liberté. Cet acide peut facilement être enlevé par sa dissolution dans les carbonates alcalins.

La tribenzhydroxylamine  $\beta$ , purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther et dans l'alcool, cristallise dans l'éther en grands prismes limpides, ou dans l'alcool bouillant en fines aiguilles. Elle est peu soluble dans l'alcool froid ; elle fond à 100° et se décompose tumultueusement à une température plus élevée.

**Sur la distillation des acides dihydroxamiques ;**  
par M. F. PIESCHEL (2).

*Distillation de l'acide dibenzhydroxamique.* — M. Lossen a montré que cette distillation donne naissance à de l'acide ben-

(1) D'après les déterminations de l'auteur, l'acide anisique fond à 183°.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 395.

zoïque, de la benzanilide et de l'acide carbonique. Mais ces produits ne sont pas les seuls.

Lorsqu'on chauffe l'acide dibenzhydroxamique, celui-ci se boursoufle à un moment donné d'une manière considérable; ce boursoufflement est dû au dégagement de  $\text{CO}^2$ ; ce moment passé, la distillation s'effectue facilement. Les produits furent fractionnés de la manière suivante : de 160 à 175° (17 grammes); de 175 à 220° (4 grammes); de 220 à 270° (12<sup>gr</sup>4). Le résidu resté dans la cornue pesait 40 grammes. La quantité d'acide employé avait été de 86 grammes.

La fraction de 160 à 175° est composée de *cyanate de phényle* accompagné de cristaux de *cyanurate*. Le cyanate de phényle est formé d'après l'équation  $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{OH}=\text{CO}.\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^5+\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2$ .

Les fractions suivantes se trouvèrent composées de mélanges d'acide benzoïque et de cyanate de phényle. Enfin, l'auteur n'a pu trouver dans le résidu que de l'acide benzoïque et de la benzanilide.

En résumé, la distillation des 86 grammes d'acide dibenzhydroxamique a donné 20<sup>gr</sup>1 de benzanilide, 27<sup>gr</sup>5 d'acide benzoïque, 24<sup>gr</sup>4 de cyanate et de cyanurate de phényle et 4<sup>gr</sup>5  $\text{CO}^2$ . Il y a une perte d'environ 10 grammes.

*Distillation de l'acide benzanishydroxamique.* — Il se forme de l'isanilide, de l'acide carbonique et de l'acide anisique, ainsi que l'a constaté M. Lossen. L'auteur a, en outre, trouvé du cyanate de phényle parmi les produits.

*Distillation de l'acide anishenzhydroxamique.* — Les produits formés sont, comme on pouvait s'y attendre, de l'acide carbonique, de l'acide anisique, de la benzoylanisidine et du cyanate de méthoxy-phényle.

#### **Méthode de substitution du groupe $\text{AzH}^1$ au carboxyle dans les acides organiques; par M. W. LOSSEN (1).**

Les mémoires précédents montrent que l'acide dibenzhydroxamique ainsi que l'acide benzhydroxamique peuvent fournir de l'aniline par trois voies différentes :

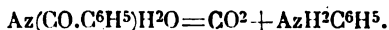
1° Par la décomposition de la diphénylurée résultant du dédoublement des dibenzhydroxamates alcalins ;

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 313.

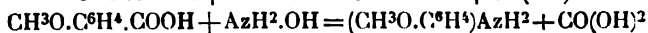
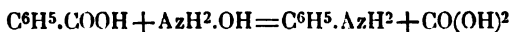
2° Par la benzanilide produite par la distillation de l'acide dibenzhydroxamique ;

3° Par le cyanate de phényle obtenu de même.

Ces réactions peuvent toutes être rapportées à l'équation simple



ou à la substitution directe du groupe carboxylique par  $\text{AzH}^2$ .



Ces réactions peuvent offrir de l'intérêt pour la détermination des positions occupées par le groupe  $\text{C}^6\text{H}_5$  dans les combinaisons aromatiques. L'auteur montre que les difficultés pour obtenir ces réactions sont moins grandes qu'on ne pourrait le croire.

Pour déterminer quelle est l'amine qui se produit en partant d'un dérivé carboxylique donné, il n'est pas nécessaire d'employer de grandes quantités de matières et l'opération exige peu de temps. Il cite comme exemple la transformation de l'acide *paratoluique* en *paratoluidine*.

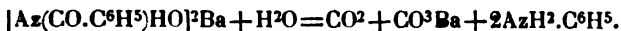
15<sup>gr</sup> 8 d'acide *paratoluique* furent transformés en chlorure, et celui-ci fut traité par 9 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 12<sup>gr</sup> 6 de soude. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, puis extrait à l'eau bouillante, donne une cristallisation d'acide *paratoluyldydroxamique* qu'on débarrasse d'acide *paratoluique* par l'éther. Cet acide fut transformé en *acide paratoluyle-benzhydroxamique* par l'action de 4<sup>cc</sup> de chlorure de benzoyle. Cet acide mixte, traité par la potasse, a donné 4 grammes de *paratoluyle-hydroxamate* de potassium qui, par sa décomposition, a fourni de la *diparacrésylurée*. Enfin, celle-ci a été décomposée par l'acide chlorhydrique, en tubes scellés, ce qui a donné naissance à de l'acide carbonique et du chlorhydrate de *paratoluidine*. On a démontré ainsi que l'acide désigné sous le nom de *paratoluique* appartient bien à la série *para*.

*Transformation directe de l'acide benzhydroxamique en aniline.*

— La distillation de cet acide donne directement de l'aniline et de l'acide carbonique. Néanmoins la quantité d'aniline formée est faible.

*Distillation des acides anishydroxamique et paratoluyldhydroxamique.* — Ces acides donnent de même, mais en très-petite quantité, de l'amidanisol et de la *paratoluidine*.

**Distillation du benzhydroxamate de baryum.** — Cette distillation fournit en abondance de l'aniline, d'après l'équation :



Il faut remarquer que l'acide amidobenzoïque, qui est isomérique avec l'acide benzhydroxamique, fournit les mêmes produits par la distillation de son sel de baryum.

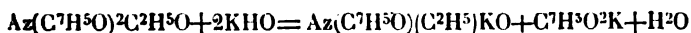
Enfin, la distillation de l'anishydroxamate de baryum fournit de l'amidanisol en abondance.

**Sur les éthers des acides dihydroxamiques ;** par M. E. EISELER (1).

**DIBENZHYDROXAMATE D'ÉTHYLE**  $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$ . Il a été préparé par la digestion à froid du sel d'argent délayé dans l'éther avec de l'iodure d'éthyle, également étendu d'éther. Après 3 jours, l'éther et l'excès d'iodure d'éthyle furent distillés, après séparation de l'iodure d'argent. Il resta un produit sirupeux, cristallisant en partie après quelque temps. Il fut redissous dans l'éther et la solution fut additionnée de benzine jusqu'à ce qu'il se produisît un trouble. Il se déposa alors sur les parois du vase de petits cristaux qui furent séparés ; la solution fut alors abandonnée à l'évaporation. Elle abandonna d'abord des prismes volumineux, puis un liquide oléagineux, enfin une petite quantité d'aggrégations de petits cristaux indistincts.

Les prismes volumineux constituent l'éther dibenzhydroxamique. Ce sont des prismes pyramidés, à 4 ou 8 pans, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans la benzine. Cet éther, qui fond à 58°, se décompose tumultueusement lorsqu'on le chauffe plus fort. Il devrait se dédoubler par l'action de HCl en acide benzoïque et éthyldihydroxylamine ; mais il n'en est rien, et il se forme du benzoate d'éthyle et de l'acide benzoïque, en même temps que la solution présente les caractères de l'hydroxylamine.

La potasse dédouble l'éther dibenzhydroxamique en enlevant un groupe benzoyle et en donnant un acide *éthylbenzhydroxamique* :



Pour mettre l'acide en liberté, il suffit de traiter son sel potas-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 326.

sique par un courant de  $\text{CO}^2$  : l'acide se sépare en gouttes huileuses, solubles dans l'alcool et dans l'éther et aussi un peu dans l'eau. Il n'a pu être obtenu cristallisé. C'est un acide faible, soluble dans les alcalis caustiques, mais peu dans l'ammoniaque. La solution du sel potassique est précipitée par les sels de presque tous les métaux, en donnant des sels amorphes et mous, qui n'ont pu être analysés. L'acide chlorhydrique dédouble l'acide éthylbenzhydroxamique en benzoate d'éthyle et hydroxylamine.

Le produit huileux qui accompagne les cristaux d'éther dibenzhydroxamique possède la même composition et donne naissance aux mêmes réactions. Il n'a pu être amené à l'état cristallisé par un contact prolongé avec les cristaux précédents. C'est donc un isomère, et l'isomérisie est sans doute du même ordre que celle qui doit exister entre les deux tribenzhydroxylamines.

**BENZANISHYDROXAMATE D'ÉTHYLE**  $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$ . — Il a été préparé par le sel d'argent et l'iodure d'éthyle, en opérant comme pour l'éther précédent. Il cristallise en tables orthorhombiques ou rhomboédriques fusibles à  $69^\circ$ . Il est moins soluble que l'éther précédent dans l'alcool et dans l'éther. — Ces cristaux sont accompagnés d'un produit huileux, qui n'a pas été examiné, mais qui constitue évidemment un isomère.

La potasse le dédouble en acides anisique et éthylbenzhydroxamique.

**ANISOBENZHYDROXAMATE D'ÉTHYLE**  $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$ . — Sa préparation est semblable aux précédentes et donne naissance à un éther cristallisé et à un éther huileux. L'éther cristallisé forme des prismes quadrilatères fusibles à  $79^\circ$ . La potasse le dédouble en acides benzoïque et éthylanishydroxamique  $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$ .

Cet acide se sépare en gouttes huileuses de sa solution potassique par l'action de l'acide carbonique. Exposé sur l'acide sulfurique, il finit par cristalliser. Il fond à  $32^\circ$ , est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther et est sans odeur. L'acide chlorhydrique le décompose en produisant de l'acide anisique et du chlorhydrate d'hydroxylamine.

**DIBENZHYDROXAMATE DE MÉTHYLE**  $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2(\text{CH}^3)\text{O}$ . — Dans la préparation de cet éther, on n'obtient guère que la modification incristallisable, car le produit reste sirupeux encore après une exposition de plusieurs mois sur l'acide sulfurique. C'est à peine si l'on y remarque quelques rares petits cristaux. L'analyse du

produit sirupeux montre qu'il constitue l'éther méthylique pur. Il est visqueux et jaunâtre. Une température de  $-15^{\circ}$  le rend seulement plus visqueux.

La potasse dédouble cet éther en acides benzoïque et *méthylbenzhydroxamique* que l'acide chlorhydrique décompose comme les acides mixtes précédents.

**DIBENZHYDROXAMATE D'ÉTHYLÈNE**  $[\text{Az}(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})]^2\text{C}^2\text{H}^4$ . — On a fait réagir 1 mol.  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$  sur 2 mol. de sel d'argent, en présence d'éther. Il faut faire bouillir dans un appareil à reflux. Le liquide filtré laisse alors déposer des cristaux prismatiques peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Ce corps fond à  $148^{\circ}$ . La potasse le dédouble plus difficilement que les éthers précédents. Les produits du dédoublement n'ont pas été examinés faute de matière.

**Sur l'acide fumarique et l'acide malique inactif dérivés de l'acide glycérique**; par MM. A. WERIGO et TANATAR (1).

M. Werigo a montré antérieurement en commun avec MM. Okulitch et Werner que l'acide et l'éther  $\beta$ -chloropropioniques de M. Wichelhaus ne sont probablement autres que l'acide et l'éther chloracryliques (voy. ce Recueil, t. XXI, p. 314); cependant M. Wichelhaus avait avancé que son acide  $\beta$ -chloropropionique peut être transformé par le cyanure de potassium en acide succinique, tandis que l'acide chloracrylique ne peut donner que l'acide fumarique; mais les propriétés qu'il indique pour son acide succinique peuvent aussi bien se rapporter à l'acide fumarique, et les auteurs montrent dans le présent mémoire que l'acide de M. Wichelhaus est en effet de l'acide fumarique.

Ils ont traité, soit l'éther dichloropropionique pur, soit les produits inférieurs bouillant vers  $150^{\circ}$ , par une solution aqueuse ou légèrement alcoolique de cyanure de potassium, et, après la réaction, ils ont fait bouillir pendant 10 à 15 heures la masse avec de la potasse. L'éther dichloropropionique peut former théoriquement trois acides: l'acide  $\text{C}^3\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2\text{O}^2$ , l'acide fumarique  $\text{C}^3\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})\text{O}^2$  et enfin l'acide malique  $\text{C}^3\text{H}^4(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})\text{O}^2$ ; le premier serait le produit normal; le second se serait formé aux dépens de l'acide chloracrylique dérivé de l'acide dichloropropio-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 367.

nique par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique, et enfin le troisième aurait pris naissance par remplacement d'un atome de chlore par  $\text{CO}^2\text{H}$  et de l'autre par  $\text{OH}$ .

Le produit de la réaction du cyanure de potassium et de la potasse sur l'éther dichloropropionique contient en effet les acides fumarique et malique; les auteurs n'ont pu y rencontrer de l'acide succinique. On sature le liquide alcalin par l'acide sulfurique dont on ajoute un léger excès, et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther. Après distillation de celui-ci, il reste une petite quantité d'un acide cristallisé, que les auteurs ont caractérisé comme acide fumarique par ses propriétés et réactions et par l'analyse du sel d'argent.

Le liquide aqueux, épuisé par l'éther, est chauffé à l'ébullition pour chasser l'éther dissous et précipité par l'acétate de plomb; ce précipité plombique bien lavé est décomposé par l'acide sulfurique, en prenant soin d'éviter un excès de ce dernier, la solution est décolorée par le charbon animal, neutralisé par la potasse et précipitée par l'acétate de plomb ou le nitrate d'argent. L'acide libre cristallise en petites aiguilles, très-solubles dans l'eau, non déliquescentes; il possède toutes les propriétés de l'acide *malique inactif*, comme les auteurs s'en sont assurés par une étude comparative avec l'acide malique inactif préparé d'après la méthode de M. Pasteur.

Les sels alcalins de l'acide sont très-solubles et cristallisent difficilement; l'alcool les précipite de leur solution à l'état de précipité floconneux, amorphes; les sels de cuivre et de nickel se comportent d'une manière analogue. La solution aqueuse du sel de zinc se trouble par la chaleur, mais le précipité amorphe se dissout de nouveau à froid. Les sels de plomb, d'argent et de mercure sont presque insolubles dans l'eau; les deux derniers se décomposent aisément par ce liquide.

Les auteurs ont analysé les malates inactifs de plomb  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5.\text{Pb}$  et d'argent,  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5.\text{Ag}^2$ .

**Sur les acides paradiplmallique, diacrylique et paradiplique :**  
par M. J. WISLICENUS (1).

L'auteur a montré antérieurement (voir ce Recueil, t. XX, p. 23) que les sels de l'acide hydracrylique perdent exactement

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 285.

une molécule d'eau, lorsqu'on les chauffe, et possèdent alors la composition des acrylates, dont ils diffèrent cependant en ce qu'ils s'échauffent avec l'eau, ce qui n'est pas le cas pour les acrylates ordinaires.

Dans le résidu provenant de l'action de la chaleur sur les hydracrylates, l'auteur a trouvé de l'acide acrylique ordinaire et un second acide, l'acide *diacrylique*  $C^6H^8O^4$ , qui, en contact avec l'eau, fixe immédiatement une molécule en se transformant en un autre acide, l'acide *paradipimalique*  $C^6H^{10}O^5$ .

On chauffe l'hydracrylate de sodium vers  $250^\circ$  jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, on dissout la masse dans l'eau, ce qui produit un dégagement de chaleur assez considérable, et l'on additionne la solution d'un volume d'alcool égal au sien; il se précipite un sirop épais, très-soluble dans l'eau et précipitable de nouveau par l'alcool; ce sel sirupeux est le paradipimalate de sodium. Le liquide alcoolique renferme en solution de l'acrylate de sodium ordinaire, dont la nature a été établie par les propriétés et la composition du sel de sodium, ainsi que du sel d'argent, et par la transformation de l'acide en acide  $\beta$ -iodopropionique au moyen de l'acide iodhydrique.

Le sel sirupeux insoluble dans l'alcool, dont il a été question plus haut, est dissous à plusieurs reprises dans l'eau et précipité de nouveau par l'alcool; mis en contact avec l'alcool absolu, il devient dur et peut alors être pulvérisé. Ce sel, le paradipimalate sodique est déliquescent et extrêmement soluble dans l'eau; il perd à  $110^\circ$  une molécule d'eau et renferme alors  $C^6H^8O^5Na^2$ . Sa solution aqueuse, même étendue, est précipitée par les sels des métaux lourds et par les sels de baryum et de magnésium. Ce qui distingue l'acide paradipimalique de l'acide dihydracrylique, avec lequel il est isomérique, c'est que l'acide iodhydrique le convertit en acide paradipique  $\alpha$ - $C^6H^{10}O^4$ , et non en acide  $\beta$ -iodopropionique.

*Paradipimalate de baryum*  $C^6H^8O^5Ba$ . — Précipité blanc, s'agglutinant d'abord et devenant plus tard dur et cassant. Une solution de paradipimalate sodique à 1/10000<sup>e</sup> se trouble encore très-sensiblement par le chlorure de baryum.

*Paradipimalate de cuivre*  $C^6H^8O^5Cu + H^2O$ . — Précipité bleu-verdâtre, très-peu soluble, retenant dans l'air sec une molécule d'eau qui se dégage à  $110^\circ$ .

*Paradipimalate de plomb*  $C^6H^8O^5Pb$ . — Précipité blanc, flo-

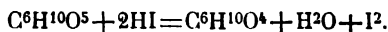


conneux, se déposant facilement, soluble dans un grand excès d'acétate de plomb; le sel ne fond pas sous l'eau bouillante et ne cristallise pas de sa solution dans l'acétate de plomb.

*Acide paradipimalique.* — On l'obtient en décomposant le sel de cuivre ou celui de plomb par l'hydrogène sulfuré; il constitue une masse épaisse et gommeuse, déliquescente, qui, chauffée, perd d'abord de l'eau et se décompose ensuite à une température plus élevée. L'acide paradipimalique se trouve aussi parmi les produits de l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide  $\beta$ -iodopropionique (voir ce Recueil, t. XX, p. 26).

Les sels de l'acide paradipimalique supportent une température de 150 à 160° sans se décomposer, mais entre 200° et 250° ils perdent une molécule d'eau et fournissent des composés qui absorbent de nouveau très-facilement cette molécule d'eau en s'échauffant et régénérant les paradipimalates primitifs. L'auteur admet dans ces sels chauffés l'existence d'un acide particulier  $C^6H^8O^4$ , qu'il désigne sous le nom d'acide *diacrylique*. Les diacrylates ne peuvent naturellement s'obtenir qu'en chauffant les paradipimalates correspondants. L'auteur a préparé ainsi et analysé les diacrylates de sodium, de baryum et de calcium.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 170° l'acide paradipimalique en solution légèrement sirupeuse avec six fois son volume d'acide iodhydrique saturé, il se sépare beaucoup d'iode et le liquide, évaporé au bain-marie, après addition d'argent en poudre, donne un acide sirupeux, non cristallisable, renfermant  $C^6H^{10}O^4$ . Cet acide, auquel l'auteur donne le nom d'acide *paradipique*, est isomérique avec l'acide adipique; il a pris naissance en vertu de l'équation suivante :



Le sel de sodium de cet acide est précipité en solution, même étendue, par le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc. Le sel de zinc constitue un précipité floconneux, s'agglutinant et se transformant par la dessiccation en une masse cassante, résineuse; séché dans le vide, il renferme  $C^6H^8O^4Zn + 3H^2O$ , et perd son eau à 100°; à 200° il ne subit pas de nouvelle perte.

L'étude complète de l'acide paradipique n'est pas encore faite.

A la fin de son mémoire, l'auteur développe des vues théoriques sur la constitution des acides paradipimalique, diacrylique et pa-

radipique, pour lesquelles nous sommes obligés de renvoyer au mémoire original.

**Sur l'acide crotonique qui dérive de l'acide citraconique ;**  
par M. A. PREHN (1).

M. Swarts a observé déjà que, par fixation d'acide chlorhydrique sur les acides ita-, citra- et mésaconiques, on obtenait des acides pyrotartriques chlorés et que les deux dérivés des acides citra et mésaconiques fournissaient par l'ébullition avec une lessive de potasse du crotonate de potassium. M. Swarts n'ayant pas isolé l'acide crotonique correspondant, l'auteur a cherché à isoler les deux acides crotoniques que l'on peut obtenir ainsi, afin de les étudier et de les comparer aux trois isomères de l'acide crotonique que l'on connaît actuellement. Le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride citraconique est additionné d'un excès de soude en dissolution ; on évapore à siccité, puis, après addition d'acide sulfurique, on distille en rajoutant de l'eau tant que la liqueur passe acide. Après saturation par la craie, on concentre et on obtient d'abord un sel peu soluble, puis des faisceaux d'aiguilles ayant la composition du crotonate de calcium. En ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient à 0° des cristaux qu'on lave à l'eau et qu'on distille ensuite ; un traitement de l'eau-mère par l'éther en fournit également. Cet acide crotonique qui a exactement la composition  $C^4H^6O^2$  possède des propriétés différentes de celles qui sont signalées pour les trois acides isomériques. Il est assez soluble dans l'eau et s'y dépose en prismes allongés dont le point de fusion est à 16°. Il bout à 160°,5 (colonne plongée dans la vapeur) ; quand il est pur, il distille presque sans décomposition ; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La potasse en fusion le décompose en acide propionique que l'on a caractérisé par les propriétés et l'analyse de son sel d'argent. C'est là une réaction qui appartient également à l'acide méthacrilique de Frankland et Duppa, et il est possible que ces deux corps soient identiques quoique ces auteurs décrivent leur acide comme une huile qui ne se fige pas à 0°. L'étude de l'acide méthacrylique sera reprise par M. L. Paul ; l'auteur se réserve

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 19.

l'étude du sel de calcium peu soluble dont il a parlé, et celle de l'acide crotonique dérivé de l'acide mésaconique.

**Action de quelques chlorures d'acides sur les amides ;**

par M. A. KRETZSCHMAR (1).

*Action du chlorure d'acétyle sur l'uréthane et l'oxaméthane.* — MM. Kretzschmar et Salomon ont décrit les dérivés fournis par ces réactions (t. XXII, p. 277). L'acétyle engagé dans ces combinaisons y est retenu très-faiblement ; la potasse et l'ammoniaque en effectuent le dédoublement avec facilité. L'acétyluréthane, traitée par la potasse alcoolique fournit du carbonate potassique, de l'acétate d'éthyle et de l'ammoniaque. L'acétyloxaméthane se dédouble en oxalate et acétaque potassiques, alcool et ammoniaque.

*Action du chlorure de benzoyle sur l'uréthane.* — Cette action, effectuée à 150°, donne naissance à un composé très-bien cristallisé, fusible à 163° et dont la composition répond à la formule  $C^{11}H^{12}Az^3O^4$  ; il y a en outre de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'alcool mis en liberté. Ce composé paraît constituer un éther benzoylallophanique  $CO \begin{cases} AzH.C^6H^5CO \\ AzH.CO^2C^2H^5 \end{cases}$

Le chlorure de benzoyle ne produit pas de réaction simple avec l'oxaméthane, qui paraît être complètement décomposée.

**Action de la potasse alcoolique sur la dichloronitrobenzine ;**

par M. A. LAUBENHEIMER (2).

Lorsqu'on chauffe la dichloronitrobenzine de M. Jungfleisch, fusible à 54°,5 avec de la potasse alcoolique, le liquide prend une couleur brun rouge, et une vive réaction a lieu. Par le refroidissement, il se sépare une masse foncée, constituée principalement par la tétrachloro-azoxybenzide, qu'on lave avec de l'alcool froid et qu'on épuise par le sulfure de carbone bouillant. Il reste une poudre brune, non cristallisable (3), tandis que le tétrachloro-

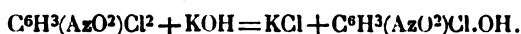
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 103.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1600.

(3) Cette poudre, que l'auteur n'a pas encore étudiée, se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en le colorant en bleu indigo, coloration qu'une addition d'eau fait disparaître ;

azoxybenzide se dissout et se dépose après distillation partielle du sulfure de carbone. Purifiée complètement par cristallisation dans l'alcool, elle est en petites aiguilles brun-rougeâtre, fusibles à 141°, possédant la formule  $(C^6H^3Cl)^2Az^2O$ . Le chloroforme, la benzine et l'acide acétique la dissolvent; sa solution dans l'acide sulfurique est colorée en rouge.

La solution alcoolique séparée de la tétrachloro-azoxybenzide brute, versée dans l'eau et acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une huile colorée, épaisse, qui constitue un mélange de dichloraniline et de chloronitrophénol. Ce dernier a pris naissance en vertu de l'équation suivante :



Séparé au moyen de la soude de l'aniline bichlorée, il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles jaunes, aplaties, fusibles à 86° et volatiles avec la vapeur d'eau; son sel de sodium est en aiguilles rouge-carmin de la formule  $C^6H^3(AzO^2)Cl.ONa + H^2O$ . Le sel d'argent préparé par double décomposition forme un précipité cinabre, cristallisant dans l'eau en petites aiguilles rouge-brun. Ce chloronitrophénol paraît être identique avec celui de Faust et Saame, qui fond à 86-87°.

La dichloraniline  $C^6H^3Cl^2.AzH^2$  fond à 49°5 et possède les propriétés de l'aniline bichlorée de M. Jungfleisch.

L'ammoniaque alcoolique attaque la dichloronitrobenzine à 200°, mais l'auteur n'a pas encore achevé l'étude des produits de cette réaction.

**Faits pour servir à l'histoire de la métadichlorobenzine et de ses dérivés; par MM. OTTO et N. WITT (1).**

Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'acétanilide, la masse tend à s'échauffer, néanmoins la chloruration ne s'achève que lentement et incomplètement. Si l'on a évité l'élévation de température, on obtient une masse jaune visqueuse, qu'on délaye à plusieurs reprises dans de petites quantités d'alcool refroidi, jusqu'à ce que la partie insoluble ne possède plus qu'une teinte jaune clair. L'alcool enlève l'acétanilide non altérée ainsi qu'une huile d'une odeur de quinone. Le produit resté insoluble se dissout dans l'alcool bouillant et cristal-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1601.

lisé par le refroidissement en grains rhomboédriques, constitués par la *dichloracétanilide* fusible à 140°. L'acide chlorhydrique bouillant saponifie celle-ci facilement et en donnant le chlorhydrate de la *dichloraniline*  $C^6H^3Cl^2AzH^2$  (1. 2. 4).

Cette base est en belles aiguilles, très-solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau ; elle fond à 62°5 et distille sans décomposition à 239°.

Le chlorhydrate forme des aiguilles groupées en étoiles ; l'eau le dédouble complètement en acide et en base.

L'alcool saturé d'acide azoteux convertit facilement la dichloraniline en *dichlorobenzine*  $C^6H^4Cl^2$  (2. 4 ou 1. 3), liquide incolore bouillant à 170-171°.

Lorsqu'on introduit peu à peu la dichloracétanilide dans de l'acide nitrique refroidi, d'une densité de 1,51, elle se transforme en *didchloronitracétanilide*  $C^6H^2Cl^2.AzO^2.AzH.C^2H^3O$  cristallisant en petits prismes ou en aiguilles, molles, fusibles à 188°.

La saponification de cette anilide est difficile ; ni l'acide chlorhydrique, ni les alcalis, ni l'ammoniaque ne conduisent à un résultat favorable ; mais il suffit de la chauffer avec de l'acide chlorhydrique pendant deux heures à 150-180°, en vase clos, pour la dédoubler en acide acétique et en *dichloronitraniline*  $C^6H^2Cl^2.AzO^2.AzH^2$ , cristallisant dans l'alcool, en aiguilles orangées, groupées en faisceaux, fusibles à 100°.

L'alcool saturé d'acide azoteux la change en *dichloronitrobenzine*  $C^6H^3Cl^2.AzO^2$  cristallisant en longues aiguilles soyeuses fusibles à 47°5 et distillant vers 240° en se décomposant légèrement. Cette benzine substituée se volatilise très-facilement avec la vapeur d'eau. Traitée par les réducteurs, elle donne une dichloraniline, fusible à 51° ; sa constitution paraît donc pouvoir être exprimée par le symbole 1,3,5.

En réduisant la dichloronitraniline par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une *dichlorophénylène-diamine*  $C^6H^2Cl^2.(AzH^2)^2$ , qui cristallise en longues aiguilles satinées, fusibles à 60°, 5.

**Action de l'acide azoteux sur le phénol ;**  
par M. P. WESELSKY (1).

Le phénol en solution étherée (200 grammes de phénol pour 1 litre d'éther), refroidie à 0°, absorbe énergiquement l'acide azo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 98.

teux. La solution brunâtre laisse déposer après quelque temps des aiguilles abondantes. Les eaux-mères en fournissent une nouvelle quantité, mais souillée par un produit résineux. On purifie ce corps par dissolution dans l'alcool tiède et en le précipitant par l'éther dans lequel il est insoluble.

C'est un composé très-explosif; mais il brûle tranquillement sur la lame de platine, à la manière du coton-poudre. Les alcalis, l'eau bouillante et l'alcool bouillant le décomposent. Sa composition en fait l'*azotate de diazophénol*  $C^6H^5Az^2O.AzO^3$ .

Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide sulfurique étendu de deux volumes d'eau, qu'on ajoute un peu d'alcool à la solution, puis de l'éther, on obtient une belle cristallisation de *sulfate de diazophénol*  $C^6H^5Az^2O.HSO^4$ ; ce sel n'est pas explosif.

Le *chlorhydrate*  $C^6H^5Az^2O.Cl$  s'obtient par double décomposition entre le sulfate précédent et le chlorure de baryum; le chloroplatinate  $(C^6H^5Az^2O.Cl)^2PtCl^4$  est bien cristallisé.

Le liquide qui a fourni le nitrate de diazophénol, renferme en abondance les modifications *ortho* et *méta* du nitrophénol; aussi le procédé ci-dessus peut-il servir avantageusement à la préparation de ces dérivés.

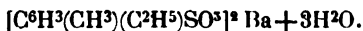
**Sur la synthèse du méta-éthyltoluène ;]  
par M. E. WROBLEWSKI (1).**

Lorsqu'on fait bouillir dans un appareil à reflux, avec un excès de sodium, une solution étherée de molécules égales de bromure d'éthyle et de metabromotoluène (préparé avec la bromoparatoluidine), la réaction est achevée au bout de 2 jours et par la distillation fractionnée et la rectification sur du sodium, il est facile d'isoler le méta-éthyltoluène  $C^6H^4(CH^3)(C^2H^5) = C^9H^{12}$  bouillant à 158-159°. Cet hydrocarbure possède la densité 0,869 à 20°; soumis à l'action d'un mélange de dichromate potassique et d'acide sulfurique, il fournit de l'acide isophtalique,  $C^6H^4(CO^2H)^2$ .

L'acide sulfurique convertit le méta-éthyltoluène en deux acides sulfoconjugués,  $\alpha$  et  $\beta$ . Le sel de *baryum* de l'acide  $\alpha$  est en grands cristaux bien formés, peu solubles dans l'eau et contenant  $[C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)SO^3]^2Ba + 6H^2O$ .

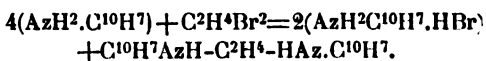
1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1680.

Le sel *barylique* de l'acide  $\beta$ , au contraire, est très-soluble et cristallise en petits prismes de la formule



**Sur l'éthylène-dinaphtyle-diamine; par M. F. REUTER (1).**

Lorsqu'on chauffe de la naphtylamine avec du bromure d'éthylène, il se produit une réaction énergique; après le refroidissement, il se dépose des cristaux de chlorhydrate de naphtylamine et, en même temps que des produits résineux bruns, de l'éthylène-dinaphtyldiamine.



On chauffe au réfrigérant ascendant 100 grammes de naphtylamine avec 30 grammes de bromure d'éthylène et 30 grammes de benzine. Après quelques heures, on distille la benzine, on reprend par l'eau pour dissoudre le bromhydrate de naphtylamine. On purifie la base en la transformant en chlorhydrate qu'on fait ensuite digérer avec de l'ammoniaque; enfin on la fait cristalliser dans l'alcool absolu.

Cette base est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, fusible à 127°.

Le sulfate se dépose en cristaux microscopiques par l'addition d'acide sulfurique étendu à la solution alcoolique de la base. Il renferme  $\text{Az}^2\text{H}^2.\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^7)^2\text{SO}^4\text{H}^2$ .

L'éther chloroxycarbonique agit sur l'éthylène-dinaphtyle-diamine en produisant l'acétone correspondante, soluble dans l'alcool et fusible à 156°.

**Sur la constitution de la benzine; par M. A. LADENBURG (2).**

L'auteur cherche à démontrer que les six atomes d'hydrogène de la benzine sont de valeur égale, et cela en se basant sur les arguments suivants :

1° Le groupe carboxylique de l'acide benzoïque remplace le même atome d'hydrogène *a* que le groupe oxhydryle du phénol.

L'auteur confirme, en effet, le fait que le phénol donne, sous

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 23.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1844.

l'influence du bromure de phosphore, du bromure de phényle identique de tout point avec la benzine monobromée ; il a converti ce bromure de phényle en acide benzoïque par le sodium et l'acide carbonique ;

2° Dans les trois acides oxybenzoïques, les groupes oxhydryles remplacent trois atomes d'hydrogène *b*, *c* et *d* différents entre eux et différents de l'hydrogène *a* remplacé par le groupe carboxyle de l'acide benzoïque ;

3° Les phénols préparés au moyen des trois acides oxybenzoïques sont identiques ; de là on conclut à la même valeur des quatre atomes d'hydrogène *a*, *b*, *c*, *d*.

L'auteur a préparé les phénols dérivés des acides salicylique, oxybenzoïque et paroxybenzoïque par perte de gaz carbonique et s'est attaché avec un grand soin à la purification complète de ces phénols. Ces trois phénols, de même que celui retiré du goudron, présentaient très-sensiblement des points d'ébullition et de fusions identiques, et les mêmes densités à 46° et 56° ;

4° Les atomes d'hydrogène *b*, *c* et *d* ne sont pas situés symétriquement par rapport à *a* ; or, certains faits observés semblent prouver, qu'il existe dans la benzine deux paires d'atomes d'hydrogène situés symétriquement par rapport à *a*, et très-probablement ce sont les atomes d'hydrogène correspondant aux oxhydryles des acides salicylique et oxybenzoïque. Il suivrait de là que tous les six atomes d'hydrogène de la benzine sont de même valeur.

Ce dernier argument est évidemment le plus faible de la démonstration et l'auteur cherche à le confirmer par d'autres preuves.

**Action du chlore sur la nitrobenzine ; par M. Aug.  
LAUBENHEIMER (1).**

On n'était pas parvenu jusqu'à ce jour à substituer directement du chlore ou du brome dans la nitrobenzine. Quand on chauffe ce corps avec du brome, il se dégage de l'azote et l'on obtient des dérivés bromés de la benzine. En additionnant la nitrobenzine de 10 % d'iode, l'auteur est parvenu à la faire réagir sur le chlore, la réaction a lieu même à une température peu supérieure à 0°. Quand la quantité de chlore est suffisante pour transformer la nitrobenzine en dérivé monochloré et l'iode en trichlorure d'iode,

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1765.



le produit se prend en masse par le refroidissement. On lave à la soude et on distille avec un courant de vapeur d'eau ; la monochloronitrobenzine est séparée des matières huileuses qui l'accompagnent, par compressions et cristallisations ; sa composition correspond à la formule  $C^6H^4Cl.AzO^2$  ; elle fond à  $45^\circ$  et cristallise en aiguilles longues d'un pouce.

On connaissait déjà les trois isomères de ce corps. Les deux premiers, fondant à  $15^\circ$  et à  $83^\circ$ , s'obtiennent par l'action de l'acide nitrique sur la benzine monochlorée ; le troisième, dont le point de fusion est  $46^\circ$  a été obtenu par Griess en chauffant avec de la soude le sel double platinique du dérivé diazoïque de la paranitraniline ( $\alpha$ -nitraline de Hofmann) ; c'est ce dernier corps qui est identique avec celui qu'on obtient par la réaction décrite plus haut. L'auteur se propose de continuer l'étude de cette réaction.

**Recherches sur les composés de la série de l'hydrobenzoïne ;**  
par MM. C. FORST et Th. ZINCKE (1).

D'après les recherches de MM. Limpricht et Schwanert, le bromure de stilbène traité par l'acétate d'argent et ensuite par la potasse fournit deux alcools  $C^{14}H^{12}(OH)^2$ , les alcools toluylnique et isotoluylnique, isomériques entre eux et isomériques aussi avec l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne ; il existerait donc quatre alcools isomériques de la formule  $C^{14}H^{12}(OH)^2$ . Ce fait, extrêmement important s'il s'était vérifié, méritait d'être établi par de nouvelles expériences irréfutables ; les auteurs ont repris cette étude et, en démontrant la non-existence des alcools toluylnique et isotoluylnique, ils ont beaucoup simplifié la question.

Les auteurs ont, tout d'abord, répété et confirmé les expériences de MM. Fittig et Amman, sur la production de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'essence d'amandes amères en présence de l'eau ; les mêmes deux composés prennent naissance lorsqu'on fait agir, d'après les indications de Claus, l'amalgame de sodium sur une solution d'aldéhyde benzoïque dans l'éther aqueux, ou lorsqu'on traite d'après le procédé de Zinine, l'essence d'amandes amères en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique. Enfin, les auteurs confirment les expériences de M. Grimaux sur la transfor-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 1708.

mation de la benzoïne en hydrobenzoïne par l'amalgame de sodium.

Lorsqu'on traite le bromure de stilbène pur par l'acétate de potassium et l'alcool à 170°-180°, il se forme principalement du stilbène monobromé  $C^{14}H^{11}Br$  ; si l'on remplace l'alcool par l'acide acétique cristallisable, on obtient encore un peu de stilbène monobromé, une certaine quantité de stilbène et deux éthers acétiques, *correspondant tous les deux à l'isohydrobenzoïne* ; un mono-acétate et un diacétate.

En remplaçant l'acétate de potassium par l'acétate d'argent, en opérant par conséquent exactement dans les conditions indiquées par Limpricht et Schwanert, les auteurs sont parvenus à isoler trois éthers acétiques, le mono-acétate et le diacétate correspondant à l'isohydrobenzoïne et un autre diacétate  $C^{14}H^{12}(OC^2H^3O)^2$  dérivé de l'hydrobenzoïne ; il ne se régénère pas de stilbène dans cette réaction.

Enfin, si l'on fait agir l'acétate d'argent sur le bromure de stilbène en présence du xylène, on obtient les mêmes diacétates, correspondant à l'isohydrobenzoïne et à l'hydrobenzoïne.

Indépendamment des produits cristallisés, les réactions précédentes fournissent des corps résineux contenant encore une plus ou moins forte proportion de brome, et donnant par la saponification par la potasse de l'isohydrobenzoïne et jamais d'hydrobenzoïne.

Le stilbène régénéré dans quelques-unes de ces réactions, transformé en bibromure, se comporte vis-à-vis de l'acétate de potassium ou de celui d'argent, comme le bromure de stilbène primitif. Le bromure de stilbène peut donc engendrer deux alcools  $C^{14}H^{12}(OH)^2$  ; il est néanmoins peu probable qu'il ne constitue pas un corps homogène et cela d'autant moins que l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne fournissent sous l'influence du pentabromure de phosphore un seul et même bromure  $C^{14}H^{12}Br^2$ , identique en tous points avec le bromure de stilbène ordinaire.

L'isomérisie de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne n'est donc pas encore expliquée et les auteurs ont entrepris des expériences nouvelles pour résoudre complètement la question. En terminant leur mémoire, ils donnent comparativement les propriétés de quelques dérivés de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne.

## HYDROBENZOÏNE.

*Bibromure*  $C^{14}H^{12}Br^2$ . Peu soluble dans l'alcool et l'éther; fond à  $233^{\circ}$ .

*Diacétate*  $C^{14}H^{12}(C^2H^3O^2)^2$ . Préparé en traitant le bromure de stilbène par l'acétate d'argent, ou bien l'hydrobenzoïne obtenue avec l'essence d'amandes amères par le chlorure d'acétyle. Beaux cristaux prismatiques, assez solubles dans l'alcool chaud, moins à froid; fond à  $131^{\circ}$ .

*Mono-acétate*  $C^{14}H^{12}(OH)(C^2H^3O^2)$ . On l'obtient en traitant l'hydrobenzoïne par l'acide acétique. Longues aiguilles très-solubles dans l'alcool et fusibles à  $84^{\circ}$ .

*Dibenzoate*  $C^{14}H^{12}(C^7H^5O^2)^2$ . Préparé par le bromure de stilbène et le benzoate d'argent, ou par l'hydrobenzoïne et le chlorure de benzoyle. Petites aiguilles, très-peu solubles dans l'alcool chaud, plus solubles dans l'acide acétique bouillant. Il fond à  $246-247^{\circ}$ .

## ISOHYDROBENZOÏNE.

*Bibromure*  $C^{14}H^{12}Br^2$ . Peu soluble dans l'alcool et l'éther; fond à  $232^{\circ}$ .

*Diacétate*  $C^{14}H^{12}(C^2H^3O^2)^2$ . Préparé comme son isomère, en remplaçant l'hydrobenzoïne par l'isohydrobenzoïne; on peut aussi l'obtenir en traitant le mono-acétate par l'anhydride acétique. Il cristallise en lamelles ou en prismes bien formés; les premières fondent d'une façon constante à  $117-118^{\circ}$ ; les prismes au contraire fondent la première fois à  $117-118^{\circ}$ ; la seconde ou la troisième fois à  $105-106^{\circ}$ . Les lamelles peuvent être converties par cristallisation en prismes, et offrent alors la même singularité.

*Mono-acétate*  $C^{14}H^{12}(OH)(C^2H^3O^2)$ . Préparé en traitant le bromure de stilbène par les acétates de potassium ou d'argent, il est en aiguilles courtes et larges, très-insolubles dans l'alcool et fusibles à  $87-88^{\circ}$ .

*Dibenzoate*  $C^{14}H^{12}(C^7H^5O^2)^2$ . Obtenu par le bromure de stilbène et le benzoate d'argent, ou par l'isohydrobenzoïne et le chlorure de benzoyle. Aiguilles blanches, cassantes, très-solubles dans l'alcool chaud, fusibles à  $153-154^{\circ}$ .

## Préparation de la pyrocatéchine; par M. Ad. BÄYER (1).

Le gaïacol, qui constitue la partie de goudron de bois de hêtre bouillant à  $200^{\circ}$ , se dédouble comme on sait en iodure de méthyle et pyrocatéchine par l'action de  $IH$ . Cette réaction a lieu très-nettement, sans produits secondaires, lorsqu'on emploie l'acide iodhydrique sec, tel qu'on l'obtient en laissant tomber goutte à goutte de l'acide iodhydrique aqueux sur de l'iodure de phosphore  $PI^3$  renfermant un léger excès de phosphore.

On chauffe le gaïacol à  $195-200^{\circ}$  dans une cornue reliée à un récipient chauffé à  $100^{\circ}$  et terminé lui-même par un tube plon-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 153.

geant dans un flacon qui contient de l'eau, l'excès de  $IH$  et l'iodeure de méthyle formé se condensent dans cette eau, le récipient intermédiaire reçoit les vapeurs de créosote qui sont entraînées. Dès qu'il cesse de distiller de l'iodeure de méthyle et qu'il se forme des stries rouges dans la cornue, il faut arrêter l'opération pour éviter la formation de produits secondaires.

**Sur une quinone obtenue avec le mésitylène; par M. R. FITTIG (1).**

L'auteur a fait connaître, dans une note préalable, un produit d'oxydation du diamidomésitylène, par l'acide chromique ou par le chlorure ferrique, produit qu'il n'avait obtenu qu'en petite quantité et qu'il avait envisagé comme la quinone correspondante. De nouvelles recherches, entreprises avec la collaboration de M. Siepermann lui ont montré que cette quinone n'est pas un dérivé direct du mésitylène, mais constitue une *quinone oxyxylylique*  $C^6H(CH^3)_2(OH)O^2$ .

L'acide sulfureux transforme cette quinone en une hydroquinone soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et cristallisable en aiguilles incolores  $C^8H^{10}O^3 = C^6H(CH^3)_2(OH)^3$ . Le chlorure ferrique l'oxyde en régénérant la quinone.

Le chlorure d'acétyle donne des dérivés acétylés avec la quinone et avec l'hydroquinone. Le dérivé acétylé de cette dernière est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en gros prismes incolores, fusibles à  $99^\circ$ .

On voit donc que l'oxydation du mésitylène en détache un groupe méthylique pour donner un dérivé de la diméthylbenzine.

**Transformation de l'allylène en mésitylène; par M. A. SCHROE (2).**

L'allylène est absorbé par l'acide sulfurique avec élévation de température et formation d'une solution brune. Si l'on distille cette solution après l'avoir étendue d'eau, on obtient deux couches dont la supérieure est du mésitylène pur.

Cette polymérisation n'a lieu que pendant la distillation, car la solution sulfurique ne renferme pas d'acide mésitylène-sulfureux,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 16.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 17.

mais de l'acide *allylène-sulfureux* qui donne un sel de baryum bien cristallisé,  $(C^3H^3SO^3)^2Ba$ .

**Sur le mésitol; par MM. BIEDERMANN et A. LEDOUX (1).**

Le but des auteurs était d'obtenir le dérivé nitré du mésitol ou oxymésitylène par l'action de la soude sur la nitromésidine.

Pour préparer le nitromésitylène, le mieux est de mélanger le mésitylène à son volume d'acide acétique cristallisable et d'ajouter peu à peu ce mélange à de l'acide azotique fumant, étendu également de son volume d'acide acétique. Pourtant le rendement n'est que de 30%. Ce corps qui forme des cristaux d'une grande beauté, fond à 44° (41° d'après Fittig et Storer, 42° d'après Ladenburg),

L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en mésidine. Lorsqu'on sépare celle-ci de son chlorhydrate par la soude, il en reste en solution une quantité notable qu'on peut enlever par l'éther. Une ébullition prolongée avec l'acide acétique transforme la mésidine en *acétomésidine*  $C^6H^3(CH^3)^3AzH.C^2H^3O$  cristallisable dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 216°. Le dérivé nitré fond à 182° et forme de fines aiguilles incolores.

L'ébullition de la nitracétomésidine avec les alcalis ou avec l'ammoniaque alcoolique ne suffit pas pour lui enlever le groupe acétyle; il faut pour cela une digestion prolongée à 150° avec l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque sépare alors la *nitromésidine* de la solution. Cette base nitrée cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or; elle fond à 74°; ses propriétés sont les mêmes que celles de la base dérivée du dinitromésitylène. La soude bouillante ne l'attaque pas et l'on ne peut ainsi arriver au nitromésitol.

Pour arriver au mésitylol, les auteurs ont alors tenté les réactions de Griess. L'azotate de mésidine, sel peu soluble et d'une grande beauté, fut traité par l'acide azoteux en présence de l'eau, il entra rapidement en dissolution. Cette solution fut soumise à la distillation: il se produisit un vif dégagement de gaz et il distilla avec la vapeur d'eau un composé cristallisable, doué d'une odeur phénique très-prononcée; il paraît être accompagné de dérivés nitrés et le rendement est faible. Ce corps est soluble dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 57.

l'alcool, la benzine, l'éther ; il est plus léger que l'eau et distille très-facilement avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans les alcalis et en est de nouveau séparé par les acides à l'état cristallin. Il est insoluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Son point de fusion est situé à 68-69° ; il bout à 215-220°.

Les chiffres fournis à l'analyse sont intermédiaires entre ceux qu'exigent le mésitol  $C^9H^{12}O$  et le xylénol  $C^8H^{10}O$ .

On n'a pu obtenir de dérivé nitré défini de ce corps. On obtient un dérivé monobromé, cristallisable en aiguilles soyeuses, par l'action du brome sur la solution acétique du phénol. Ce dérivé, dont l'analyse a conduit à la formule  $C^9H^{10}Br.OH$ , fond à 81° ; le xylénol donne ainsi un dérivé bibromé, fusible à 176° (Fittig et Hoogewerff).

L'éther méthylque  $C^9H^{11}O.CH^3$  se forme aisément par l'action de l'iodure de méthyle sur la combinaison potassique. C'est un liquide incolore, bouillant à 200-203°, doué d'une odeur piquante spéciale. Son analyse n'a pas permis de décider si cet éther constitue un dérivé de mésitol ou du xylénol. De nouvelles recherches sont nécessaires pour conclure à la nature du phénol dérivé du mésitylène.

On se rappelle que MM. Fittig et Hoogewerff ont obtenu du xylénol, en même temps que de l'acide oxymésitylénique par la fusion du mésitylène-sulfite de potassium avec la potasse.

#### Sur la mésidine ; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Dans son mémoire sur la transformation des amines par migration d'atomes (t. XVIII, p. 348), l'auteur a décrit une cumidine formée par l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphénylammonium ; il a émis l'opinion que cette cumidine est identique avec la mésidine ; l'odeur et le point d'ébullition, qui a été déterminé exactement depuis pour la mésidine, confirment cette manière de voir. L'une et l'autre donnent une belle matière colorante rouge par l'action de  $HgCl^2$  en présence de l'aniline, mais non seules. Il était à présumer que cette matière colorante constitue un homologue de la rosaniline, de même que celle fournie par la xyloidine. Mais les propriétés de ces matières colorantes, ainsi que leur composition sont tellement conformes à celles de la rosa-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 61.

niline, qu'il y a peut-être identité. La rosaniline résulterait dans ce cas d'une oxydation de plusieurs groupes méthyliques.

**Recherches sur le goudron de bois de hêtre;**  
par M. A.-W. HOFMANN (1).

L'auteur a poursuivi l'étude du produit bouillant à 270°, retiré du goudron de hêtre et fournissant la cérulignone par l'oxydation (t. XXII, p. 78). En même temps que la cérulignone, l'oxydation fournit une combinaison cristallisée en belles aiguilles jaunes, solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration cramoisie.

Par des cristallisations et des fractionnements réitérés, l'auteur est parvenu à retirer des mêmes portions de goudron une huile bouillant à 285°, qui ne donne pas de cérulignone par l'oxydation, mais bien ce second corps jaune.

Cette huile bouillant à 285° a pour composition  $C^{11}H^{16}O^3$ , formule confirmée par l'analyse d'un dérivé bromé bien cristallisé  $C^{11}H^{14}Br^2O^3$ . Le produit d'oxydation est un dérivé quinonique,  $C^8H^8O^4$  que les agents réducteurs transforment en une hydroquinone  $C^8H^{10}O^4$  qui cristallise en belles aiguilles incolores. Le brome transforme cette quinone en beaux cristaux  $C^8H^6Br^2O^4$ , fusibles à 175°.

L'auteur rappelle en terminant les travaux de Reichenbach sur le goudron de hêtre et montre que le cédrirète de Reichenbach n'est autre chose que la cérulignone de M. Liebermann.

M. LIEBERMANN, dans une note qui suit celle dont nous venons de donner l'analyse, partage cette opinion. La découverte de la cérulignone doit donc être attribuée à Reichenbach et non à M. Lettenmeyer, ainsi que l'avait pensé M. Liebermann.

**Sur la constitution de quelques dérivés de substitution de la benzine;** par MM. C. WURSTER et E. NOELTING (2).

En faisant agir l'eau de brome sur la paranitraniline (préparée avec l'acétanilide) les auteurs ont obtenu une *dibromonitraniline*  $C^6H^2Br^2(AzO^2)AzH^2$  fusible à 204°. La metabromaniline, correspondant à la binitrobenzine ordinaire traitée par l'eau bromée

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 66.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1564.

fournit une *tétrabromaniline*  $C^6HBr^4.AzH^3$  fusible à 116-117°, que l'alcool saturé d'acide azoteux convertit en *tétrabromobenzine* fusible à 96°, après sublimation à 98°. Cette dernière est identique avec la tétrabromobenzine de A. Mayer (t. VI, p. 55), et de Körner (t. VI, p. 53), obtenu dans l'action du perbromure de phosphore sur le tribromophénol.

On peut préparer la même tétrabromobenzine en partant de l'aniline tribromée ordinaire (obtenue avec l'aniline et l'eau de brome); on arrose cette substance d'acide nitrique, on fait passer de l'acide nitreux jusqu'à ce que le tout soit dissous, on ajoute de l'acide sulfurique puis de l'eau de brome, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Le perbromure  $C^6H^3Br^3Az^3.Br^3$ , ainsi obtenu, constitue un précipité cristallin, jaune; décomposé par l'alcool absolu bouillant il donne la benzine tétrabromée, mélangée d'une certaine quantité de benzine tribromée de Stüber. On soumet ce mélange à la distillation fractionnée et l'on recueille entre 300 et 320° de la tétrabromobenzine  $C^6H^3Br^4$ , qui, après quelques cristallisations dans l'alcool, fond à 99° 5. L'aniline tribromée et le phénol tribromé possèdent donc une constitution analogue.

Le sulfate de tribromodiazobenzol cristallise en aiguilles blanches, le nitrate en aiguilles jaunâtres; ce dernier détone par la chaleur, ainsi que le perbromure.

**Action des agents réducteurs sur la benzonitrilide et la benzonitrotoluide;** par M. CHICHESTER A. BELL (3).

L'auteur a montré dans une note antérieure que la benzonitrilide correspondant à la nitraniline fusible à 110° fournit, sous l'influence du sulfure d'ammonium, une benzoylphénylène-diamine, que par conséquent dans cette réaction le groupe benzoyle ne se réduit pas à l'état de  $C^7H^5$  (Voy. ce recueil, t. XXII, p. 373). L'auteur a répété ses expériences en employant un agent réducteur plus énergique, l'étain et l'acide chlorhydrique, mais, comme précédemment, il n'a pas réalisé la réduction du groupe benzoyle, et il a obtenu la même benzoylphénylène-diamine.

Les expériences que l'auteur a faites avec la benzonitrotoluide, dérivée de la nitrotoluidine fusible à 77° 5, ont conduit à un résultat analogue. La benzonitrotoluide cristallise en prismes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1504.



transparents d'un jaune clair, fusibles à 172° et sublimables lorsqu'on les chauffe avec précaution; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther et dans la benzine. Les acides étendus, et même l'acide chlorhydrique concentré, ne la dissolvent pas; l'acide sulfurique la dissout et l'addition d'eau la précipite de nouveau de cette solution. Les acides très-concentrés la saponifient, de même que la potasse alcoolique; la potasse aqueuse l'attaque à peine. Soumise à l'action d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle donne la benzoylcrésylène-diamine  $C^7H^6 \begin{Bmatrix} AzH^3 \\ AzH.C^7H^5O \end{Bmatrix}$  cristallisant en prismes déliés, incolores, fusibles à 142°. L'eau chaude dissout difficilement cette dernière, qui est très-soluble dans l'éther et dans les acides étendus. Les acides chauds la dédoublent aisément.

Sur l'éthyltoluène; par MM. P. JANNASCH et A. DIECKMANN (1).

Les auteurs ont préparé cet hydrocarbure en traitant par le sodium un mélange d'iodure d'éthyle et de parabromotoluène en solution dans la benzine pure; il convient de n'employer dans chaque opération que 25 à 30 gr. de matière, car si l'on dépasse cette quantité, le rendement devient peu avantageux.

Le *para-éthyltoluène*  $C^9H^{12} = C^6H^4 \begin{Bmatrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix}$  constitue un liquide distillant à 161-162°, qui ne solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Par l'oxydation, il ne fournit que de l'acide paratoluique  $C^6H^4(CH^3)CO^2H$ .

Traité à froid par l'acide nitrique fumant, l'éthyltoluène fournit un liquide oléagineux qui laisse déposer dans une atmosphère sèche des prismes ou des tables magnifiques; ce corps, séparé par expression de la partie liquide, cristallise dans l'alcool chaud, dans lequel il est très-soluble, en beaux cristaux tabulaires, paraissant appartenir au type clinorhombique, fusibles à 52°. C'est un *dinitropara-éthyltoluène*  $C^6H^2(AzO^2)^2(CH^3)(C^2H^5)C^9H^{10} = (AzO^2)^2$ .

La partie liquide séparée des cristaux tabulaires possède la même composition que ceux-ci et paraît par conséquent constituer un dérivé dinitré isomérique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1513.

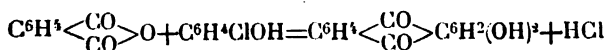
Lorsqu'on traite ces deux dérivés dinitrés par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, on obtient un seul *trinitropara-éthyltoluène*  $C^9H^9(AzO^2)^3$ , peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans le même véhicule chaud et cristallisant en courts prismes durs, groupés en étoiles. Le para-éthyltoluène, traité directement par l'acide sulfonitrique fournit le même dérivé, mais on obtient un rendement beaucoup plus moindre que si l'on part des dérivés dinitrés.

**Synthèse directe de l'anthraquinone; par M. J. PICARD (2).**

MM. Weith et Binschedler ont montré que l'anthraquinone peut donner de l'acide phthalique (t. XXIII, p. 328). L'auteur a réalisé la transformation inverse, en chauffant à 220° le chlorure de phtalyle avec du zinc et de la benzine. Le produit, épuisé par l'alcool et par la soude, a fourni de l'anthraquinone à la sublimation. Le rendement est faible.

**Synthèse de dérivés anthraquinoniques par l'acide phthalique et les dérivés de la benzine; par M. Ad. BÉYER et M. CARO (2).**

Lorsqu'on traite le chlorophénol bouillant à 218° par l'acide phthalique et l'acide sulfurique, on obtient à 166° une phtaléine chlorée incolore, insoluble dans la potasse. Si l'on chauffe à 200° ce n'est pas l'oxyanthraquinone chlorée correspondante qui se forme, mais bien de la *quinizarine* (t. XX, p. 284).



Ce résultat tend à prouver que le chlorophénol bouillant à 218° correspond, non à la résorcine, mais à l'hydroquinone.

La quinizarine, traitée à 140° par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, d'après la méthode qui a permis à M. de Lalande de transformer l'alizarine en purpurine, donne également de la purpurine. Cette transformation est importante pour la constitution de la purpurine. Les deux hydroxyles de la quinizarine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1785.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 152. — Voir *Bulletin*, t. XXIII, p. 85.

occupant les positions 1 et 4, le troisième groupe OH qui constitue la purpurine doit occuper la position 2. La transformation de l'alizarine (1, 2) en purpurine conduit à une conclusion analogue.

**Sur les acides anthracène- et anthraquinone-carboxyliques ;**  
par MM. C. LIEBERMANN et G. von RATH (1).

Les auteurs ont voulu comparer l'acide anthracène-carboxylique, obtenu par l'action du phosgène sur l'anthracène (t. XIII, p. 464) à celui qui doit se former en partant de l'acide anthracène-sulfureux.

On a fait digérer de l'anthracène avec de l'acide sulfurique à la température la moins élevée possible, pour obtenir beaucoup d'acide monosulfureux. Le sel potassique de l'acide sulfoconjugué brut a été mélangé avec son poids de cyanure jaune desséché, puis distillé par portions dans de petites cornues. Le produit distillé, renfermant le nitrile cherché et de l'anthracène régénéré, a été ensuite traité par de la potasse alcoolique bouillante, pendant plusieurs jours. La solution, privée d'alcool par la distillation, donna alors avec l'acide chlorhydrique des flocons jaunes de l'acide cherché. Le rendement n'est que de 5 % de l'anthracène employé. Cet acide brut a été transformé en sel de baryum qui est aisément soluble (il se sépare un sel barytique peu soluble, probablement le sel d'un acide dicarboné). L'analyse de l'acide conduit à la formule  $C^{14}H^9CO^2H$ .

L'acide anthracène-carboxylique est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'alcool l'abandonne par le refroidissement lent en belles aiguilles jaunes.

Ses sels sont en général solubles. Ceux de calcium et de baryum sont amorphes ; ils sont anhydres à 130° ; le sel de plomb forme un précipité floconneux. Le sel ammoniacal perd de l'ammoniaque à l'air. Les solutions de l'acide et de ses sels sont fluorescentes. La distillation des sels de chaux et de baryte ou de l'acide avec la chaux sodée fournit de l'anthracène.

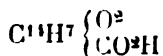
Tous ces caractères sont ceux que présente l'acide obtenu par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 246.

le phosgène. Mais un examen plus approfondi montre que ces acides ne sont qu'isomériques.

L'acide de MM. Graebe et Liebermann fond à 208° et se transforme en anthracène en perdant CO<sup>2</sup> ; cette décomposition commence déjà à 150°. Le nouvel acide ne se ramollit que vers 220-230° et fond irrégulièrement vers 260° ; sa décomposition est très-faible, même à 280°. Chauffé plus fort, il se sublime en aiguilles d'un jaune-orange, qui possèdent les propriétés de l'acide primitif.

L'oxydation par l'acide chromique transforme l'acide de Graebe et Liebermann en anthraquinone. Le nouvel acide se transforme au contraire en acide anthraquinone-carboxylique :



L'acide anthraquinone-carboxylique se dissout à chaud dans l'acide acétique et dans l'alcool avec une couleur jaune-brun. Ce dernier dissolvant l'abandonne par le refroidissement en prismes jaunâtres, durs et brillants, fusibles à 282-284°.

Les sels de calcium et de baryum, anhydres à 130°, renferment (C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Ba et (C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Ca. Ils sont cristallins et moins solubles que les sels de l'acide anthracène-carboxylique. L'acide est sublimable si on le chauffe avec précaution, mais il se dédouble en CO<sup>2</sup> et anthraquinone lorsqu'on le chauffe brusquement.

Cet acide paraît identique avec ceux que MM. Fischer et Weiler ont obtenus par l'oxydation du méthylantracène.

#### **Action de l'acide sulfurique sur la cérulignone et l'hydrocérulignone ; par M. E. FISCHER (1).**

La cérulignone se dissout dans l'acide sulfurique avec coloration bleue et dégagement de SO<sup>2</sup>. Si l'on ajoute de l'eau à la solution, celle-ci se décolore et il se dépose un corps brun qui devient peu à peu cristallin. L'auteur a obtenu le même corps par l'addition d'eau à la solution sulfurique rouge d'hydrocérulignone ; dans ce cas, il est mélangé d'hydrocérulignone, dont on peut le séparer par la potasse, qui le dissout seul.

Pour préparer l'hydrocérulignone, l'auteur a traité la cérulignone

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 158.

brute par le fer et l'acide acétique, épuisé le produit par l'alcool et distillé la solution alcoolique. Un traitement au chlorure ferrique transforme l'hydrocérulignone en cérulignone pure.

Le corps brun ci-dessus est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc., soluble dans l'alcool, surtout à chaud; ses solutions sont amères. Il ne renferme pas de soufre. Il ne régénère pas de cérulignone par l'oxydation. Il n'est pas modifié par l'hydrogène naissant (Zn et HCl; Fe et acide acétique). Il se dissout dans les alcalis en formant des sels qui, en général, sont verts. Les acides le séparent de nouveau de ses solutions alcalines. Cette propriété a été utilisée pour sa purification.

La composition du corps brun répond à la formule  $C^{15}H^{16}O^6$ ; il contient donc 1 atome de carbone de moins que la cérulignone (1).

Le sel potassique se dépose sous la forme d'un précipité vert, devenant peu à peu cristallin, par le mélange de solutions alcooliques du corps brun et de potasse. Il tombe rapidement en déliquescence à l'air. Il est bon pour le préparer d'ajouter de l'éther à l'alcool et de le laver à l'alcool éthéré. Il est très soluble dans l'eau, avec une coloration verte, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la benzine, etc. Sa solution est neutre. Sa composition est exprimée par la formule  $C^{15}H^{14}K^2O^6 + 2H^2O$ . Il ne perd pas son eau sur l'acide sulfurique, mais entièrement à 100°.

Le sel d'argent forme un précipité brun, un peu soluble dans l'eau. Le sel de baryum  $C^{15}H^{14}BaO^6$ , qu'on peut obtenir directement ou par double décomposition, est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

#### Sur une réaction de la phénanthraquinone; par

M. A. LAUBENHEIMER (1).

Lorsqu'on ajoute 1<sup>cc</sup> de toluène puis, goutte à goutte, 4<sup>cc</sup> d'acide sulfurique concentré, en refroidissant, à 5<sup>cc</sup> d'une solution acétique de phénanthraquinone, renfermant 0<sup>gr</sup>5 par 100<sup>cc</sup>, il se produit une coloration d'un bleu vert. Lorsqu'on ajoute de l'eau à ce liquide et qu'on l'agite avec de l'éther, celui-ci se colore en rouge-

(1) M. Liebermann a déjà obtenu ce composé, mais lui a assigné la formule  $C^{15}H^{14}O^6$ ; il diffère donc de la cérulignone, non par un atome de carbone de moins, mais par  $CH^2$  (*Annalen Chem. u. Pharm.*, t. CLXIX, p. 247).

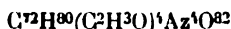
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 224.

violet foncé. Cette réaction est très-sensible. L'évaporation de l'éther laisse la matière sous la forme d'une masse noire, qui paraît bleu indigo par transparence. Cette matière résiste à l'action des alcalis.

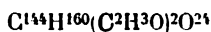
Si dans l'expérience précédente on remplace le toluène par du xylène, il se forme un composé se dissolvant dans l'éther avec une couleur rouge cerise.

**Action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes ; par MM. WRIGHT et G.-M. BECKETT (1).**

La dicodéine, que les auteurs ont obtenue en cristaux aiguillés de la composition  $C^{72}H^{81}Az^4O^{12}$ ,  $4H^2O$ , se transforme par l'action de l'anhydride acétique en une *tétracétyle-dicodéine*



La tétracodéine donne de même un dérivé octo-acétylé



qui ne neutralise plus les acides, mais qui donne pourtant un chloroplatinate basique. Tandis que la tétracodéine fournit une combinaison normale par l'action de l'iodure d'éthyle (1 molécule d'iodure pour chaque atome d'azote), son dérivé octo-acétylé donne une combinaison qui contient beaucoup moins d'iode.

La diacétyle-morphine  $\alpha$  a été obtenue anhydre, mais aussi en cristaux renfermant  $2H^2O$ . La modification désignée antérieurement sous la rubrique  $\beta$  s'est trouvée être un mélange de l'isomère  $\gamma$  décrit par M. Wright et d'une modification amorphe pour laquelle il convient de conserver la dénomination  $\beta$ .

L'action de l'iodure d'éthyle en tubes scellés, en présence d'un peu d'alcool absolu sur les dérivés acides des alcaloïdes, a fourni aux auteurs les combinaisons suivantes, qui toutes renferment  $2C^2H^5I$ .

|                             |            |                                                   |
|-----------------------------|------------|---------------------------------------------------|
| Diacétylcodéine             | iodéthylée | $C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2Az^2O^6, 2C^2H^5I.H^2O$ . |
| Tétracétyle-morphine        | —          | $C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4Az^2O^6, 2C^2H^5I.H^2O$ . |
| $\alpha$ Diacétyle-morphine | —          | $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2Az^2O^6, 2C^2H^5I.H^2O$ . |
| $\beta$                     | —          | ..... $3H^2O$ .                                   |
| $\gamma$                    | —          | ..... (Amorphe).                                  |
| Dibutyryle-codéine          | —          | $C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2Az^2O^6, 2C^2H^5I.H^2O$ . |
| Tétrabutyryle-morphine.     | —          | $C^{34}H^{34}(C^4H^7O)^4Az^2O^6, 2C^2H^5I$ (am.). |

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 119. — Corresp. anglaise.

|                               |   |                                                                                                           |
|-------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dibenzoyl-codéine             | — | $C^{34}H^{36}(C^7H^5O)^2Az^2O^6, 2C^2H^5I, H^2O.$                                                         |
| Tétrabenzoyl morphine         | — | $C^{34}H^{34}(C^7H^5O)^4Az^2O^6, 2C^2H^5I, H^2O.$                                                         |
| Diacétyle-dibenzoyl-morphine. |   | $C^{34}H^{34}\left\{\begin{matrix} (C^2H^5O)^2 \\ (C^7H^5O)^2 \end{matrix}\right\}Az^2O^6, 2C^2H^5, H^2O$ |
| Dibutyl-morphine              | — | $C^{34}H^{34}(C^4H^7O)^2Az^2O^6, 2C^2H^5I \text{ (am.)}$                                                  |

Il ne se forme pas de bases éthylées par l'action de l'éthylate de sodium sur les dérivés acétylés de la morphine et de la codéine; mais ces alcaloïdes sont régénérés et en partie polymérisés.

La tétracodéine se prépare facilement par l'action de l'éthylate de sodium sur la codéine en solution benzinique.

**Transformation de la brucine en strychnine; par  
M. F.-L. SONNENSCHN (1).**

Si l'on compare les formules de la brucine et de la strychnine, on voit que la première de ces bases  $C^{23}H^{26}Az^2O^4$  doit pouvoir se transformer dans la seconde  $C^{21}H^{22}Az^2O^3$  en perdant par l'oxydation de l'eau et de l'acide carbonique.

Lorsqu'on chauffe doucement de la brucine avec de l'acide azotique étendu, la solution se colore en rouge et il se produit un dégagement de gaz dans lesquels il est aisé de reconnaître de l'acide carbonique. La solution étant ensuite évaporée au bain-marie, saturée par la potasse et agitée avec de l'éther, cède à ce dernier une résine jaunâtre et une base présentant tous les caractères de la strychnine. L'analyse de son chlorhydrate a conduit en effet à la formule  $C^{21}H^{22}Az^2O^3.HCl$ .

Cette transformation présente non-seulement un intérêt théorique, mais aussi un intérêt pratique.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps au bain-marie de la strychnine avec une solution de baryte, de chaux ou de potasse, elle se décompose. Parmi les produits formés, on obtient un composé présentant avec la brucine une certaine analogie et doué de propriétés réductrices énergiques, notamment avec le nitrate d'argent et le chlorure de platine.

**Sur le peucedanine et ses produits de décomposition;  
par M. G. HEUT (2).**

Pour extraire la peucedanine du *Peucedanum officinale*, on traite la plante par de l'alcool à 90 centièmes. Après six jours de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 212.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 70.

macération à chaud, on décante l'alcool et on le distille. Le résidu sirupeux dépose à la longue des cristaux qu'on sépare par la trompe. Ces cristaux retiennent une résine jaune que l'auteur n'a pu séparer qu'en redissolvant les cristaux dans de l'éther, ajoutant de la ligroïne à la solution étherée et abandonnant à la cristallisation. Les propriétés et la composition de la peucédanine sont celles indiquées par Erdmann, Rothe et Wagner. Son point de fusion est à 76°. L'auteur admet pour ce corps la formule  $C^{13}H^{12}O^3$ .

La potasse alcoolique dédouble la peucédanine en orosélone et acide formique; il se forme en même temps de l'acide acétique résultant de la décomposition de l'orosélone  $C^7H^6O^3$  (qui d'après Hlasiwetz et Weidel se dédouble en résorcine et acide acétique). Il ne se produit pas d'acide angélique. L'acide sulfurique étendu transforme de même la peucédamine en orosélone; il ne se forme pas dans ce cas d'acide volatil.

Le chlore et le brome ne fournissent pas de produits définis. L'acide azotique fumant donne un dérivé nitré, cristallisable, déjà décrit par Bothe, et dont l'analyse conduit à la formule  $C^{13}H^{11}(AzO^2)O^3$ . Il se produit en outre de l'acide oxalique et de la trinitrorésorcine.

*Oxypeucédanine.* Ce corps, obtenu par M. Gorup-Besanez comme produit accessoire de la préparation de l'ostruthine, a pour composition  $C^{24}H^{23}O^7$ . Il fond à 134°. Un essai pour le transformer en peucédanine par l'action de l'amalgame de sodium est resté sans résultat.

En terminant, l'auteur rappelle les recherches de MM. Hlasiwetz et Weidel, dont nous avons rendu compte (t. XXIII, p. 39.) Ces auteurs admettent pour la peucédanine la formule  $C^{16}H^{16}O^4$ , et envisageant l'oxypeucédanine comme un mélange de peucédanine et d'orosélone. La nitropeucédanine de Bothe, également analysée par l'auteur, ne s'accorde pas avec cette formule; mais elle constitue peut-être un dérivé nitré, non de la peucédanine, mais d'un produit de décomposition.

**Sur la gentisine; par MM. H. HLASIWETZ et J. HABERMANN (1).**

La gentisine ou gentianine, découverte par MM. Henry et Caventou dans la racine de gentiane, a été étudiée plus tard par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 62.



M. Baumert, qui lui a trouvé pour composition  $C^{14}H^{10}O^5$ . Mais la faible quantité de ce corps que fournit la gentiane n'a jamais permis une étude approfondie. Les auteurs se sont trouvés en possession de 100 gr. de ce composé provenant de l'exposition de Trommsdorff à Vienne. Ils l'ont purifié par dissolution dans l'alcool bouillant, additionné d'un peu de potasse, et neutralisation de la liqueur filtrée par l'acide acétique. La bouillie cristalline fut alors lavée à l'eau alcoolisée et le produit fut séché à  $120^\circ$ . L'analyse de la gentisine a conduit à la formule de M. Baumert.

Lorsqu'on chauffe la gentisine avec cinq fois son poids de potasse, que l'on dissout dans fort peu d'eau, qu'on évapore dans une capsule d'argent et qu'on fond le résidu, on obtient plusieurs produits qu'on isole de la manière suivante. On dissout la masse fondue dans l'eau, on sature immédiatement par l'acide sulfurique faible et l'on agite la solution acide avec de l'éther. Celui-ci laisse par l'évaporation une masse sirupeuse cristallisable, qui abandonne de l'acide acétique à la distillation avec l'eau.

Le résidu renferme un acide fixe qu'on sature par le carbonate barytique. La solution, décolorée par le noir animal ou par le sulfure de plomb, est d'un jaune pâle. Si on l'agite avec de l'éther, elle cède à ce dernier une substance sucrée qui est de la *phloroglucine*. Le sel barytique, débarrassé de phloroglucine et décomposé par l'acide sulfurique, cède à l'éther son acide libre, cristallisable en longues aiguilles incolores. Les auteurs le nomment *acide gentisique*. Cet acide, à saveur astringente, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent dans l'éther, insoluble dans la benzine. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration d'un bleu foncé, devenant rouge sale par l'addition de soude. La solution alcaline se colore en rouge de feu par son exposition à l'air. Les cristaux sont anhydres et fusibles à  $197^\circ$ . La formule est celle d'un acide oxysalicylique  $C^7H^6O^4$ ; le sel de baryum, qui est en cristaux radiés, renferme  $(C^7H^5O^4)^2Ba$ . L'acide gentisique est différent des acides dioxybenzoïque, oxysalicylique, hypogallique et protocatéchique.

*Acide pyrogentisique*  $C^6H^6O^3$ . Cet acide se forme, avec production de  $CO^2$ , par la fusion de l'acide gentisique; il distille en gouttes huileuses incolores, qui cristallisent dans le récipient; il peut être facilement sublimé et ressemble alors à l'acide benzoïque. Il fond à  $169^\circ$  et se concrète à  $166-167^\circ$ . Il est fort soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. La solution

aqueuse possède une saveur douceâtre; elle n'est précipitée ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb. Si l'acide est tout à fait pur, il n'est pas coloré par le chlorure ferrique. Il réduit la liqueur de Fehling à froid et le nitrate d'argent à chaud, en produisant de la quinone.

L'acide pyrogentisique est un isomère de la pyrocatechine, de l'hydroquinone et de la résorcine. Les auteurs résument dans des tableaux les propriétés de l'acide gentisique et de l'acide pyrogentisique, comparées à celles de leurs isomères.

D'après Baunert, la gentisine est un acide faible, donnant des sels instables, dont la composition n'est pas normale. Les auteurs en ont au contraire obtenu quelques sels définis, dont la dessiccation complète exige une température de 180°.

Le sel potassique séché à l'air renferme  $C^{14}H^9KO^5 + H^2O$ ; il perd son eau à 180°; le sel sodique renferme  $2H^2O$ . Ils forment des aiguilles soyeuses, d'un jaune d'or ou des agrégations étoilées.

Le chlorure d'acétyle dissout à chaud la gentisine et fournit après distillation de l'excès de chlorure, une masse cristalline argentée, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles capillaires incolores, fusibles à 196-196°5 et se concrétant à 192-193°; c'est de l'acétyle-gentisine  $C^{14}H^8O^3(C^2H^3O)^2$ .

Le dédoublement de la gentisine sous l'influence de la potasse est exprimé par l'équation :



Gentisine

Ploroglucine Ac. gentisique

#### Sur le pouvoir rotatoire de quelques substances ;

par M. G. HESSÉ (1).

Nous ne pouvons que signaler ce long mémoire, non susceptible d'extrait. Nous nous bornerons à indiquer les substances pour lesquelles l'auteur a entrepris ce travail de vérification.

Saccharose, lactose, glucose; sucres de miel, de raisin, d'amidon, de salicine, d'amygdaline, de phlorizine; salicine, phlorizine, phlorétine; camphre, acide tartrique, acide quinique, santoline, dichlorosantonine, acide santoninique, santoninate de calcium.

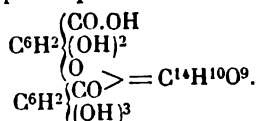
Morphine, codéine, narcotine, hydrocotarnine, méconine, pseu-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 89 à 123 et 189 à 210.

domorphine, thébaïne. Alcalis du quinquina et leurs sels, cincho-ténine.

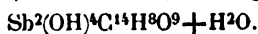
**Sur la nature et la constitution du tannin ;**  
par M. M. SCHIFF (1).

Les recherches de l'auteur ont établi que le tannin représente un anhydride éthéré de l'acide gallique, c'est-à-dire l'acide digallique  $C^{14}H^{10}O^9$ , qui est hexatomique. Il peut donner un dérivé pentacétylé et un sel de plomb anhydre renfermant  $Pb^3$  à la place de  $H^6$ . Il restait à établir si d'autres tannates s'accorderaient avec la formule proposée par l'auteur :

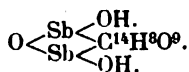


Il est à remarquer que la formule  $C^{14}H^{10}O^9$  avait déjà été mise en avant par Mulder, dans un travail qui a reçu peu de publicité. Cette formule lui était dictée par la nécessité de l'accorder avec la composition des sels qu'il avait analysés. Un peu plus tard, il adopta la formule  $C^{14}H^{12}O^9$  pour rattacher l'acide gallotannique aux autres acides tanniques, et parce qu'il l'envisageait comme un produit d'oxydation de l'acide gallique. Mais cette modification ne porte qu'un trouble insignifiant dans les rapports numériques fournis par les analyses. Mulder avait décrit un sel d'ammonium  $C^{14}H^9(AzH^4)O^9$ , un sel de potassium  $C^{14}H^9KO^9$  et un sel de sodium  $C^{14}H^9NaO^9$ . Buchner a analysé deux sels de baryum, dont la composition se représente par les formules  $Ba'' < \begin{array}{l} \text{OH} \\ C^{14}H^9O^9 \end{array}$  et  $Ba(C^{14}H^9O^9)^2$ . Cependant les résultats analytiques ne sont pas tout à fait concordants, ce qui doit être attribué surtout à la difficulté d'obtenir ces sels à l'état de pureté, et à leur altérabilité.

M. Gerland a analysé un sel d'antimoine correspondant exactement à la formule  $Sb'''(OH)(C^{14}H^9O^9)^2$  ; M. H. Tamm en a fait connaître un autre qui, séché à l'air, correspond à

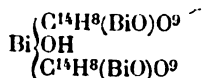


Séché à  $100^\circ$ , il correspond à



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxv, p. 165.

Il existe un sel de bismuth, décrit par M. Cap, qui s'accorde avec la formule

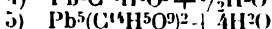
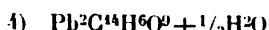
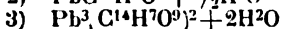
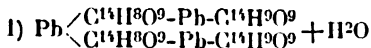


Le précipité formé par le tannin dans une solution d'acétate de cuivre renferme 1<sup>er</sup>, 76 de tannin pour 1<sup>er</sup> de cuivre. La formule  $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Cu}^3\text{O}^9$  exige 1<sup>er</sup>, 70 de tannin. Si l'on additionne l'acétate de cuivre de carbonate ammonique, le précipité a pour composition  $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Cu}^2(\text{AzH}^4)^2\text{O}^9 + \text{H}^2\text{O}$ . L'auteur cite encore les sels mercurique et mercurieux décrits par Harff.



L'ammoniaque, en agissant sur le sel mercurique conduit à un dérivé ammonié dont la composition se rapproche beaucoup de la formule  $(\text{HgAz}^2\text{H}^6)^3\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^9$ , le groupement  $(\text{HgAz}^2\text{H}^6)$  étant diatomique.

Mulder a décrit cinq sels de plomb conduisant aux formules :



Il existe enfin un sel de cadmium correspondant au premier de ces sels de plomb.

Après avoir discuté ces formules, l'auteur signale en terminant les sels de fer. Les uns renferment le radical  $(\text{FeO})'$  remplaçant 1, 3, 4 ou 5 atomes d'hydrogène dans l'acide  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$ . Les autres renferment le ferricum  $(\text{Fe}^2)^{\text{vi}}$ .

#### Sur la ratanhia ; par M. B. KREITMAIR (1).

Pour extraire la ratanhia, l'auteur dissout l'extrait de ratanhia dans beaucoup d'eau, précipite la solution par le sous-acétate de plomb, puis décompose le précipité plombique par  $\text{H}^2\text{S}$ . La liqueur séparée du sulfure de plomb est réduite à un petit volume. Après quelque temps, elle se prend en une bouillie cris-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 64.

talline. On exprime les cristaux, on les lave à l'eau froide, puis on les redissout dans l'ammoniaque additionnée de carbonate ammonique et l'on abandonne la solution filtrée à l'évaporation. Après quelques jours, la ratanhine se sépare en aiguilles feutrées.

L'analyse de la ratanhine a conduit à la formule  $C^{10}H^{13}AzO^3$ .

La ratanhine brûle sans résidu en répandant une odeur de corne brûlée. Elle est insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout aisément dans l'ammoniaque, qui l'abandonne par l'évaporation à l'état de liberté. Le brome paraît se combiner à la ratanhine en donnant un produit d'addition cristallisé.

**Sur la ditaine; par M. de GORUP-BESANEZ (1).**

Un pharmacien de Manille, M. Grupe, a introduit sous ce nom dans le commerce un extrait brun, recommandé comme succédané de la quinine. Un examen auquel s'est livré l'auteur lui a montré, en suivant le procédé de M. Stas, que cet extrait renferme un alcaloïde cristallisable, non volatil. Le manque de matière ne lui a pas permis d'en poursuivre l'étude.

**Recherches sur les matières colorantes de la bile ;  
par M. R. HALY (2).**

Les calculs biliaires du bœuf sont très-riches en bilirubine, contrairement à ce que l'on admet généralement ; ils ne renferment que peu de cholestérine, ce qui les distingue très-nettement des calculs biliaires de l'homme, qui sont surtout formés de cholestérine. Les calculs du porc se rapprochent de ceux du bœuf par leur composition.

Voici la marche que suit l'auteur pour effectuer l'analyse des calculs biliaires : 10 à 12<sup>gr</sup> de calculs pulvérisés et séchés à 100° sont épuisés par l'eau bouillante, puis la solution aqueuse est concentrée à 100<sup>cc</sup>. Une portion des 100<sup>cc</sup>. sert à doser le résidu séché à 105°, puis les cendres. Celles-ci sont solubles dans l'eau, à réaction alcaline. On évapore une autre portion à sec et on épuise le résidu par l'alcool, puis on l'additionne d'éther ; celui-ci sépare du glycocholate de sodium.

(1) *Annalen der Chemie und. Pharm.*, t. CLXXVI, p. 88.

(2) *Annalen der Chemie und. Pharm.*, t. CLXXV, p. 76

Le calcul épuisé par l'eau est ensuite épuisé par l'alcool éthéré, puis par l'éther. Le liquide alcoolique éthéré laisse par la distillation la matière grasse, avec fort peu de cholestérine. Le résidu insoluble dans l'alcool éthéré, étant traité par HCl, cède à cet acide les principes minéraux, phosphates et terres alcalines combinées à la bilirubine. Celle-ci étant ainsi mise en liberté, on épuise la poudre par le chloroforme bouillant qui dissout la bilirubine, qu'on pèse après distillation du chloroforme et lavage du résidu à l'alcool. Les calculs analysés ainsi ont donné :

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Matières solubles dans l'eau..... | 18,09  |
| Extrait éthéré (mat. grasse)..... | 5,28   |
| Phosphates et terres... ..        | 1,41   |
| Bilirubine .....                  | 28,10  |
| Résidu et pertes.....             | 47,13  |
|                                   | <hr/>  |
|                                   | 100,00 |

Le résidu renfermant encore de la bilirubine, on peut évaluer la proportion totale de cette dernière à 30°.

*Composition de la biliverdine.* Staedeler, en s'appuyant sur les analyses de M. Heintz, a assigné à la biliverdine la formule  $C^{16}H^{20}Az^2O^5$ . L'auteur est arrivé à la formule très-voisine  $C^{16}H^{18}Az^2O^4$ , qui est le double de celle à laquelle s'est arrêté M. Thudichum, soit  $C^8H^9AzO^2$ . La formule de l'auteur diffère de celle de la bilirubine  $C^{16}H^{18}Az^2O^3$ , simplement par fixation de 1 atome d'oxygène tandis que celle de Staedeler en diffère par  $H^2O + O$ . Comme vérification, l'auteur a déterminé l'augmentation de poids que subit la bilirubine en se transformant en biliverdine. Cette augmentation correspond sensiblement à la fixation pure et simple de O.

**Action de la choline sur les matières albuminoïdes ;**  
par M. J. MAUTHNER (1).

L'auteur a constaté que l'addition de la choline à du sang empêche, après la putréfaction, l'albumine d'être coagulée par la chaleur. Le même sang, putréfié sans addition de choline, donne au contraire un coagulum. C'est ce qui a engagé l'auteur à étudier l'action de la choline sur les matières albuminoïdes.

La fibrine, bouillie avec une solution, même très-étendue, de

(1) *Annalen der Chemie und. Pharm.*, t. CLXXV, p. 178.

choline (à 1 ou 2 %) se gonfle fortement et finit par se dissoudre, la solution peut être filtrée. Elle n'est pas précipitée par l'alcool et ne noircit pas par l'ébullition avec un sel de plomb. Une addition considérable de chlorure de sodium en précipite la fibrine ; celle-ci est aussi précipitée par les acides ; mais un excès d'acide redissout le précipité. La fibrine ainsi précipitée a été analysée. Elle a donné  $C = 52,73\%$  ;  $H = 7,26$  ;  $Az = 15,65$ .

L'albumine se comporte comme la fibrine ; la choline empêche sa coagulation par la chaleur et dissout l'albumine coagulée.

---

### CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

**Sur le dosage du chlore dans l'urine ; par M. F.-A. FALCK (1).**

Voici la marche que propose l'auteur, et qui est fondée sur la méthode qu'a fait connaître M. Volhard pour doser l'argent à l'aide des sulfocyanates (voir t. XXII, p. 64).

On évapore, avec addition de nitrate et de carbonate sodiques exempts de chlorure, 10<sup>cc</sup> d'urine dans une capsule de platine, on incinère le résidu et l'on dissout les cendres dans l'eau, on acidule d'acide azotique et l'on ajoute à la solution 5<sup>cc</sup> d'une solution d'alun ferrique, coloré en rouge par 1 ou 2 gouttes de sulfocyanate ammonique. On ajoute ensuite une solution titrée d'argent jusqu'à décoloration du sulfocyanate ferrique.

La quantité d'argent ajoutée ne correspond pas exactement à la quantité de chlore contenue dans l'urine, parceque la fin de la réaction est rendue douteuse par l'acide azoteux provenant de l'azolite formé dans la masse incinérée. On incinère alors 10 autres centrimètres cubes d'urine, on acidule par l'acide azotique et l'on ajoute un excès de la solution d'argent, en se fondant sur l'essai préliminaire. On chauffe au bain-marie jusqu'à expulsion de tout l'acide azoteux et, après refroidissement, on verse dans la solution 5<sup>cc</sup> d'alun ferrique, puis goutte à goutte avec une burette la solution titrée de sulfocyanate ammonique, jusqu'à ce qu'il se produise une coloration rouge persistante. La différence entre la quantité de nitrate d'argent ajoutée et celle du sulfocyanate correspond au chlore contenu dans l'essai.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 12.

**Sur les matières colorantes de l'urine dérivées du groupe indigotique et sur la digestion pancréatique; par M. N. NENCKI (1).**

L'urine contient, comme on sait, normalement de l'indican et fournit un précipité d'indigo bleu, lorsqu'on la chauffe avec les acides étendus; indépendamment du bleu d'indigo, on obtient une matière rouge, qui dans quelques cas pathologiques peut se former relativement en assez grande quantité et à laquelle on a donné le nom d'urrrhodine.

L'auteur a cherché à déterminer l'influence des divers composés du groupe indigotique sur la formation de ces matières colorantes.

L'indol, introduit par injection sous-cutanée dans le torrent circulatoire d'un lapin, apparaissait pour un tiers à l'état d'indigo bleu dans l'urine.

L'oxindol et le dioxindol introduits par la voie de l'appareil digestif dans l'organisme de l'homme, du chien ou du lapin, ne pouvaient être retrouvés dans l'urine; mais en chauffant celle-ci avec de l'acide chlorhydrique, on a obtenu, en petite quantité, des matières rouges analogues à celles que fournissent l'oxindol et le dioxindol par leur oxydation à l'air.

L'isatine ingérée dans l'estomac de l'homme ou du chien apparaît dans l'urine sous la forme d'une matière rouge, analogue en tout point avec l'urrrhodine. Pour isoler cette matière, l'urine est concentrée au  $\frac{1}{3}$  au bain-marie et additionnée d'acide chlorhydrique concentré; le liquide se colore d'abord en rouge intense, devient de plus en plus foncé, et finit par prendre une couleur noire; après quelques heures, il se sépare une poudre, composée de grains rouges, microscopiques. Cette poudre se dissout partiellement (environ les  $\frac{2}{3}$ ) dans l'alcool en donnant une solution rouge carmin, qui abandonne par l'évaporation une poudre noir rougeâtre, d'un brillant métallique. Ce dernier corps fournit par la sublimation des vapeurs rouges; à peine soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique, qu'il colore en rouge carmin. L'ammoniaque et la soude le dissolvent en petite quantité, en prenant une couleur brune; les acides le précipitent en flocons bruns amorphes; chauffées pendant longtemps à l'ébullition, ces solutions se colorent d'abord en brun sale et se décolorent à la fin.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1503.



Le chlorure de chaux et l'acide azotique décolorent sa solution alcoolique. Ses solutions n'offrent pas de bandes d'absorption.

La substance insoluble dans l'alcool, dont il a été question plus haut, se dissout aisément dans l'ammoniaque, et la solution rouge brun donne avec l'acide chlorhydrique des flocons amorphes. A l'état sec, elle constitue une poudre noire, brunâtre à éclat métallique, non sublimable. L'alcool et l'acide acétique, même bouillants, n'en dissolvent que des traces. La solution alcaline chauffée à l'ébullition finit par prendre une couleur jaune clair. L'acide azotique étendu détruit également la matière colorante.

On avait déjà signalé la formation de l'indol dans la digestion des corps albuminoïdes par le suc pancréatique ; l'auteur, en reprenant ces expériences, a confirmé ce fait et a trouvé que la fibrine fournit la plus grande quantité d'indol. Il n'est pas parvenu à isoler l'indol lui-même, ce corps se formant en trop petite quantité, mais il a pu obtenir avec le liquide distillé l'azotite d'indol de Baeyer, en ajoutant à ce liquide de l'acide azotique fumant étendu d'eau. En opérant sur 250 grammes de fibrine et 64 grammes de pancréas de chien frais, on a obtenu 0<sup>sr</sup>,0072 de ce précipité rouge d'azotite d'indol. Celui-ci se dissout avec une couleur rouge de sang dans l'alcool, de même que dans l'acide sulfurique qu'il colore en un *rouge pourpre* magnifique.

La matière volatile qui se forme dans la digestion pancréatique de la fibrine avait été regardée comme de la naphtylamine ; celle-ci fournit avec l'acide azotique un précipité rouge, mais ce précipité se dissout avec une coloration *bleue* dans l'acide sulfurique.

L'indol produit pendant la digestion est absorbé par les chylifères, oxydé dans le sang, et le bleu d'indigo qui en résulte s'adjoit du glucose pour passer dans l'urine à l'état de glucoside (indican). Cette oxydation de l'indol ne peut avoir lieu dans l'intestin même, car l'auteur s'est assuré, par des expériences directes sur des chiens, que le bleu d'indigo, même s'il séjourne longtemps dans l'intestin, n'est nullement absorbé, mais traverse le tube digestif sans être altéré. L'urrrhodine qu'on trouve dans l'urine doit son origine probablement à une petite quantité d'isatine qui se forme dans l'intestin aux dépens de l'indol, et qui, après l'absorption, subit la transformation dont on a parlé plus haut.

L'auteur a enfin étudié la digestion pancréatique de la gélatine ; les produits que fournit cette matière diffèrent qualitativement

et quantitativement de ceux des matières albuminoïdes proprement dites. La gélatine fournit la plus petite quantité d'indol ; on obtient en même temps de l'ammoniaque, des quantités très-faibles de tyrosine, de la leucine et du glycocolle, dont la proportion a été de 4 grammes pour 250 grammes de gélatine et de 10 grammes de pancréas de chien. Les produits principaux de cette digestion sont des peptones spéciales. Pour la description détaillée des expériences, nous renvoyons au mémoire original.

### CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur la limite de la carburation du fer ; par M. BOUSSINGAULT (1).**

La proportion de carbone dans les fers est fort variable ; elle est de 1 à 2 millièmes dans les fers en barres ; de 4 à 7 millièmes dans les aciers doux, de 10 à 15 millièmes dans les aciers durs et de 2 à 4 et même 5 % dans les fontes. Cette limite maxima serait une présomption pour croire à l'existence d'un carbure défini ; mais la fonte renfermant en outre une foule d'autres éléments, phosphore, manganèse, etc., il devient impossible d'établir le rapport entre le fer et le carbone. Des expériences exécutées dans le laboratoire de M. Peroy, avec du fer et du carbone pur ont conduit à un maximum de 4,40 % de carbone (moyenne de 6 analyses). Karsten avait trouvé dans une fonte blanche de Müssen, qu'il a transformée en fonte grise pour doser le carbone à l'état de graphite 5,1 % de carbone et en a conclu à l'existence d'un carbure  $\text{Fe}_4\text{C}$  ; mais il n'avait pas tenu compte du manganèse existant dans ces fontes. Il a aussi conclu que la fonte grise contient en général moins de carbone que la fonte blanche. Les expériences de l'auteur ne confirment pas cette différence.

On conçoit que le point réel de saturation du fer puisse être dépassé si la fonte reste en contact avec la brasque, car alors une partie du carbone se transformant en graphite, celui-ci se sépare et ne fait plus partie intégrante de la fonte, qui peut alors se combiner à une nouvelle proportion de charbon. C'est ainsi qu'une fonte grise de Rio, à 4,05 % de carbone, après un mois de séjour dans une caisse à cémenter, a vu sa teneur en carbone

(1) *Compte rendus*, t. LXXX, p. 850.

s'élever à 5 %, mais cette fonte était devenue presque noire et sa cassure laissait apercevoir de nombreux cristaux de graphite.

Tout porte à croire que dans le fer carburé, en fusion, la totalité de carbone est combinée au métal et que c'est pendant l'abaissement de la température qu'il est mis partiellement en liberté.

Les expériences de l'auteur dans l'usine d'Unieux de M. J. Holtzer, ont été faites avec un fer de Suède exempt de manganèse et contenant 99,61 % de métal.

Dans des creusets brasqués, on a mis 10 kilogrammes de ce fer, les intervalles étant remplis avec du charbon de bois ; les creusets furent placés dans un four Siemens. La coulée d'un des creusets eut lieu après 3 h. 50 min. ; celle de l'autre, après 9 h. 10 min. La zone inférieure, trempée par le contact de la plaque froide sur laquelle la coulée avait eu lieu, était blanche ; la zone supérieure était d'un gris foncé et à grain fin.

L'analyse du fer carburé a donné :

|                        | Fer.  | Carbone combiné. | Graphite. | Carbone total. |
|------------------------|-------|------------------|-----------|----------------|
| Dans la masse.....     | 95,90 | 2,10             | 2,00      | 4,10           |
| Dans la zone blanche.. | 65,99 | 3,585            | 0,425     | 4,01           |
| Dans la zone grise.... | 95,22 | 2,67             | 2,11      | 4,78           |

C'est la zone blanche qui renferme le moins de graphite, soit quatre millièmes. En négligeant cette quantité et la supposant unie au métal, le fer carburé aurait exactement pour formule  $\text{Fe}^5\text{C}$ . Le fer pris dans la masse présente la même composition, mais la moitié du carbone seulement est restée combinée. La combinaison était évidemment totale dans le carbure en fusion et la dissociation du composé  $\text{Fe}^5\text{C}$  commence pendant l'abaissement de la température ; lorsque cet abaissement est brusque, les molécules de graphite n'ont pas le temps de se réunir et la majeure partie du carbone reste combinée. La fonte d'où s'est séparée une partie du carbone, peut être considérée comme un mélange de  $\text{Fe}^5\text{C}$  et de fer libre.

L'expérience suivante a eu pour but d'observer la transformation de la fonte blanche en fonte grise.

Deux creusets contenant chacun 15 kilogrammes de fonte blanche lamelleuse de Rio ont été placés dans un four Siemens. Le refroidissement fut très-lent et dura 50 heures. Les deux masses étaient surmontées d'une couche de laitier verdâtre de 35 millimètres d'épaisseur. Elles furent cassées au pilon et pré-

sentaient toutes les apparences d'une fonte grise, grenue, assez malléable et d'une grande ténacité. L'analyse a donné :

|                      | Fonte blanche. | Fonte grise. |
|----------------------|----------------|--------------|
| Carbone combiné..... | 3,800)         | 0,660)       |
| Graphite.....        | 0,000)         | 2,782)       |
| Silice.....          | 0,420          | 0,660        |
| Soufre.....          | 0,100          | 0,020 •      |
| Phosphore.....       | 0,075          | 0,080        |
| Manganèse.....       | 2,585          | 1,750        |
| Fer.....             | 92,935         | 93,915       |
|                      | <hr/> 99,915   | <hr/> 99,897 |

Le phosphore est resté le même ; la proportion de soufre a diminué de  $\frac{4}{5}$  dans la fonte grise, qui renferme moins de carbone et plus de silicium. Plus d'un tiers du manganèse a disparu ; il a dû passer dans le laitier. L'excès de silicium venait certainement du creuset ou du laitier disséminé toujours dans les fontes de première coulée ; la silice agissant comme un comburant du carbone.

**Sur les fontes manganésifères ; par MM. L. TROOST et  
P. HAUTEFECILLE (1).**

Tandis que les fontes ordinaires lancent des étincelles pendant leur coulée et ne dégagent que par intermittence quelques bulles gazeuses pendant leur refroidissement, les fontes manganésifères (spiegeleisen), émettent une si grande quantité de gaz combustibles qu'une nappe gazeuse brûle d'une manière continue à la surface du métal fondu. Pendant la solidification, le dégagement se fait par jets nombreux.

L'expérience peut se répéter dans un four à réverbère en chaux, disposé comme pour la fusion du platine. On fond 200 grammes de spiegeleisen dans la flamme réductrice et après fusion, on y ajoute 100 autres grammes de spiegeleisen qui fondent rapidement sans s'affiner. Si l'on découvre alors le bain, il paraît aussi brillant que l'argent et l'on y voit brûler une nappe gazeuse ; pendant la solidification, on observe un véritable rochage avec dégagement d'hydrogène. Quand le même bain est soumis à un affinage très-prolongé, qui a pour effet de brûler la majeure

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 909.

partie du manganèse, on observe au contraire les phénomènes que présente la fonte ordinaire.

La fonte manganésifère retient après solidification une quantité d'hydrogène bien plus considérable que la fonte. 500 grammes de chacune de ces fontes, chauffés à 800° dans le vide, ont donné :

|                       | Fonte au bois. | Spiegeleisen. |
|-----------------------|----------------|---------------|
| Acide carbonique..... | 0,6            | 0,0           |
| Hydrogène.....        | 12,3           | 27,0          |
| Oxyde de carbone..... | 2,8            | 0,0           |
| Azote.....            | 1,0            | 2,5           |

Le manganèse carburé dissout de même plus d'hydrogène que le fer carburé au même degré. On voit donc que la présence du manganèse dans les fontes augmente beaucoup la solubilité de l'hydrogène dans le métal et diminue celle de l'oxyde de carbone.

**Étude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse.**  
par MM. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Il semble résulter des expériences des auteurs :

1° Que les fers carburés sont constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments. Ce fait classe les fontes dans la catégorie des corps explosifs ou dans celle des dissolutions ;

2° Que le manganèse et le carbone s'unissent en dégageant beaucoup de chaleur. Sous ce rapport, le carbure de manganèse  $Mn^3C$  est comparable aux composés les plus stables de la chimie minérale ;

3° Que les combinaisons du manganèse, du fer et du carbone s'accompagnent également d'un grand dégagement de chaleur. Les ferromanganèses sont donc des combinaisons véritables.

**Note sur les bronzes du Japon ;** par M. E. J. MAUMENÉ (2).

Ces alliages ont une texture grenue ; leur couleur, lorsqu'on les polit à la lime, est sensiblement violette quand ils renferment de l'antimoine, rouge dans le cas de fer, etc. Ils sont coulés sur une épaisseur de 5 à 12<sup>mm</sup>.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1000.

|                     | N° 1         | N° 2         | N° 3         | N° 4         |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cuivre . . . . .    | 86,88        | 80,91        | 88,70        | 93,07        |
| Étain.....          | 1,94         | 7,55         | 2,58         | 1,04         |
| Antimoine.....      | 1,61         | 0,44         | 0,10         | »            |
| Plomb.....          | 5,68         | 5,33         | 3,54         | »            |
| Zinc.....           | 3,36         | 3,08         | 3,71         | 2,65         |
| Fer.....            | 0,67         | 1,43         | 1,07         | 3,64         |
| Manganèse . . . . . | »            | traces       | »            | »            |
| Silice.....         | 0,10         | 0,16         | 0,09         | 0,04         |
| Soufre.....         | »            | 0,31         | »            | »            |
| Perte.....          | 0,26         | 0,79         | 0,21         | 0,56         |
|                     | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

L'auteur pense que ces bronzes ont été préparés par l'emploi direct de pyrites cuivreuses et de galène antimoniale, mêlées de blende.

**Recherches sur le bismuthage; par M. Arm. BERTRAND (1).**

Jusqu'à présent on n'avait pu déposer le bismuth sur les autres métaux par voie galvanique. L'auteur y est parvenu par l'emploi du chlorure double de bismuth et d'ammonium, sel blanc, cristallisable, très-soluble dans l'eau, sans décomposition à la faveur d'un léger excès d'acide chlorhydrique. Il est bon d'opérer à froid sur une solution renfermant 25 à 30 grammes de ce sel par litre. Si le bain était porté à 100°, le bismuth ne se déposerait pas. Il suffit pour effectuer le dépôt d'une seule pile Bunsen ; avec la pile de Daniell le dépôt est peu abondant et se forme lentement.

Au sortir du bain, les objets de cuivre ou de laiton qu'on y a plongés sont couverts d'une boue noirâtre sous laquelle apparaît le bismuth avec son brillant spécial et adhérent fortement au cuivre. Ce dépôt est susceptible d'un beau poli, tenant le milieu entre la couleur de l'antimoine et celle du vieil argent.

Le bismuthage peut aussi s'opérer par le trempé, mais le dépôt est moins solide.

Si l'on remplace le chlorure de bismuth ammoniacal par du chlorure d'antimoine ammoniacal, on peut obtenir de même un dépôt d'antimoine sur le cuivre ou le laiton.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (4), t. xxii, p. 103.

**Sur un nouvel appareil pour la fabrication continue du superphosphate de chaux ; par M. THIBAUT (1).**

L'appareil se compose de deux chaînes à godets : l'une en cuir, garnie de godets en bois, pour élever le phosphate pulvérisé ; l'autre en gutta, portant des godets de la même matière, pour monter l'acide sulfurique. Ces élévateurs sont commandés par des cônes différentiels, montés sur un même arbre de couche, ce qui permet de leur donner des vitesses variables, tout en conservant entre le débit des godets un rapport constant.

La poudre et l'acide se déversent dans un malaxeur horizontal en fonte, dont les palettes hélicoïdales forcent le mélange de s'écouler dans des chambres en briques, de 20 mètres cubes de capacité.

Les vapeurs acides produites dans le malaxeur et dans les chambres sont dirigées, par des conduits munis de registres, dans un cylindre en tôle plombée, rempli de fragments de coke arrosés par un fillet d'eau. Un aspirateur force les gaz à traverser cette colonne et les rejette au dehors par la cheminée de l'usine.

Le liquide de condensation de l'épurateur à coke renferme, suivant la nature des phosphates employés, de l'acide fluorhydrique et de l'acide fluosilicique, de l'iode, etc.

**Sur la décomposition des corps gras neutres ;  
par M. J.-C.-A. BOCK (2).**

La décomposition des corps gras neutres a lieu industriellement par trois procédés différents : 1° la saponification calcaire ; 2° le traitement acide suivi d'une distillation à la vapeur surchauffée ; 3° le traitement par l'eau sous pression.

Jusqu'ici la décomposition complète des corps gras par l'acide sulfurique a été regardée comme chose impossible. La difficulté de cette décomposition doit être attribuée à la présence du tissu cellulaire. Dans les corps gras d'origine végétale, ce tissu cellulaire est formé de cellulose mélangée d'un peu de résine, d'albumine végétale, etc., tandis que pour ceux d'origine animale il est composé de corps albumineux, gélatineux et fibrineux. C'est

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1144.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1142.

principalement à la coagulation de l'albumine que sont dues les irrégularités dans le dédoublement des corps gras sous l'influence de l'acide sulfurique.

Dans la saponification calcaire, ces corps se dissolvent sous l'influence de la chaux caustique ; c'est ce qui nécessite l'emploi d'un grand excès de chaux, soit 14 ou 16 % au lieu de 9. Le tissu précipité se retrouve dans le sulfate de chaux après la décomposition de son calcaire.

Quant au système *par distillation*, l'interprétation qu'on en a donnée est inexacte. L'acidification, telle qu'on la pratique, ne produit aucun dédoublement ; elle n'est qu'une opération préalable qui a pour effet de rendre possible la décomposition ultérieure des corps gras en détruisant le tissu cellulaire. Lorsqu'on lave ensuite les matières acidifiées à l'eau bouillante, sous prétexte d'en éliminer l'acide sulfurique, le véritable dédoublement commence ; mais c'est seulement sous l'influence de la vapeur surchauffée et de la distillation que ce dédoublement s'achève.

Dans les méthodes par distillation à la vapeur surchauffée, c'est l'élévation de température qui détermine la désorganisation des enveloppes albumineuses.

Le procédé imaginé par l'auteur se divise en trois opérations :

1<sup>re</sup> Acidification rationnelle, n'ayant pour but que la désorganisation des enveloppes albumineuses ;

2<sup>o</sup> Le corps gras, ayant pour ainsi dire été *deshabillé* dans l'opération précédente, se laisse alors dédoubler par l'acide étendu. Pour contrôler la décomposition, qui y est progressive, on prélève de temps en temps un échantillon, dont l'aspect cristallin varie avec son état d'avancement. La proportion d'acide nécessaire est environ de 5 % ;

3<sup>o</sup> La couleur des acides gras est plus ou moins brune, à cause du mélange des enveloppes carbonisées. Pour éliminer ces impuretés et éviter la distillation, l'auteur fait bouillir le produit avec un composé oxygéné, tel que le permanganate de potasse ou simplement l'acide sulfurique. La carbonisation du tissu albumineux devient alors plus complète, son poids spécifique augmente, il devient précipitable et peut être enlevé par des lavages à l'eau.

Les acides gras lavés sont parfaits, blonds et clairs, faciles à presser, et leur point de fusion est de 3 ou 4° plus élevé que celui



des acides fournis par les autres méthodes (58 à 60° pour l'acide stéarique).

La mise en œuvre du procédé n'exige que des cuves ouvertes et de la vapeur ordinaire, à 3 ou 4 atmosphères; le rendement est presque théorique.

**Sur quelques changements remarquables que l'action des acides et de l'hydrogène font subir au fer et à l'acier; par M. W. M. JOHNSON (1).**

Ce travail est le complément de celui qui a été résumé dans le *Bulletin* en 1874 (t. XXI, p. 89). Le fer et surtout l'acier plongés dans un acide susceptible de dégager de l'hydrogène (pas dans l'acide nitrique par conséquent), ou mis en relation avec le pôle négatif d'une pile et plongés dans l'eau ou dans la potasse, se chargent d'hydrogène et deviennent fragiles. Il y a aussi une très-légère absorption de liquide. Le temps ou l'application de la chaleur restituent à l'acier et plus rapidement au fer leurs propriétés primitives.

On a mesuré le poids produisant la rupture, et l'allongement au moment de la rupture pour des fils de fer et d'acier ordinaires ou chargés d'hydrogène, ou enfin débarrassés de l'hydrogène occlus par l'action d'une température peu élevée.

La résistance à la rupture est diminuée par la présence de l'hydrogène; elle revient à sa valeur primitive et peut même la dépasser lorsque l'hydrogène est chassé. Chose singulière, l'allongement final est accru par l'occlusion du gaz, il diminue à mesure que s'élimine celui-ci, mais il reste toujours supérieur à ce qu'il était primitivement. L'auteur pense que le fer et l'acier qui se rouillent se chargent d'hydrogène; les résultats qui précèdent ont donc un grand intérêt pratique.

**Vert de baryte; par M. BETTGER (2).**

On ajoute peu à peu dans un mélange de 2 parties de soude caustique et 1 partie de chlorate de potassium, 2 parties de manganèse finement pulvérisé, on porte en terminant la température au rouge naissant, on laisse refroidir et après avoir pulvérisé la

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 108. 1875.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXVI p. 189.

masse, on l'épuise par l'eau, on ajoute à la liqueur verte filtrée froide une solution de nitrate de baryum. Il se sépare un manganate de baryum d'un beau violet, on le lave avec soin. Ce manganate lavé et séché est traité par  $\frac{1}{4}$  à 1 partie d'hydrate de baryum ; on chauffe peu à peu jusqu'au rouge naissant, en remuant sans cesse ; l'opération terminée, la masse refroidie est d'un beau vert. Cette masse est pulvérisée et lavée, pour enlever l'excès de baryte qui pourrait s'y trouver.

**Production économique d'acide picrique ; par M. WITTSTEIN (1).**

Il existe dans le commerce une résine du *Xanthorrhoea arborea* qu'on nomme résine acarôide, résine jaune de Botanybay, qui peut facilement donner de l'acide picrique.

10 grammes de cette résine pulvérisée ont été traités à une douce chaleur par 50 grammes d'acide nitrique ordinaire de 1,16 de densité.

Il se forme à la surface du liquide une croûte noire qu'on replonge de temps à autre dans le liquide et il se dégage des vapeurs rouges environ pendant 3 heures, après ce temps tout dégagement cesse, on laisse refroidir la masse. Le lendemain, le fond du vase est tapissé d'aiguilles jaunes et il reste en plus une résine brun rouge qu'on traite de nouveau par l'acide azotique. On a obtenu ainsi 0<sup>sr</sup>,5 d'un mélange de 5 grammes d'acide picrique et 1,5 d'acide oxalique.

**Méthode de fabrication de pâte à papier de paille :**

par M. E. DIETERICH (2).

Cinq cents kilogrammes de paille hachée sont introduits dans une chaudière sphérique avec une dissolution de : 75 kilogr. de soude caustique, 7 $\frac{1}{2}$  de savon vert, 15 kilogr. d'ammoniaque de 0,970 de densité dans 1000 à 1500 litres d'eau.

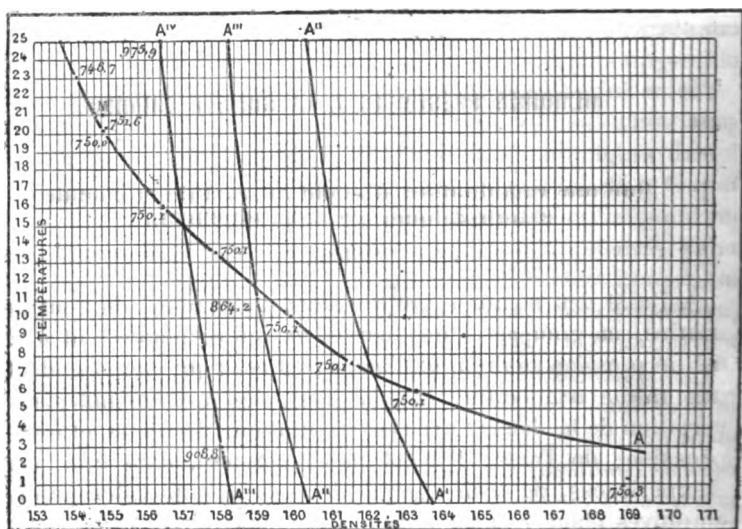
On ajoute ensuite de l'eau de façon à remplir la chaudière à cuire environ aux quatre cinquièmes.

Après fermeture de l'appareil, on le met en mouvement et on fait arriver pendant 4 heures environ de la vapeur qui ne doit pas tomber au-dessous de 4 atmosphères. Après ce temps, on ferme

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccxvi, p. 273.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccxvi, p. 175.

lange gazeux ayant la composition du produit employé. A 100°, la courbe ne se confond pas encore avec cette droite. Afin de ne pas trop allonger la courbe, on l'a coupée en 4 parties allant à



25, 50, 75 et 100° et les portions A' A," A" A''', A''' A'''' ont toutes été reculées de 10 divisions en même temps que reportées entre 0 et 25°.

Pour l'autre extrémité de la courbe, on n'a pas pu descendre au-dessous de 1°, et dans les conditions où les déterminations ont dû être faites, la mesure de la température présente quelque incertitude pour les températures voisines de cette limite. Dans cette série d'expériences, il n'a pas été possible d'aller jusqu'à la liquéfaction partielle de la vapeur ; mais dans une autre série, faite sous des pressions plus élevées (série IV, exp. 15), on a pu constater qu'une faible portion de liquide étant déjà condensée, la densité de la vapeur était encore notablement inférieure à ce qu'elle devrait être s'il y avait condensation complète de 1 vol.  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  et de 1 vol.  $\text{HCl}$  en 1 volume. On a trouvé à 1° et 850<sup>mm</sup>, 5 une densité de 1,8525 ; la densité avec condensation totale, d'après la composition connue de la vapeur (38, 87 % de  $\text{Cl}$ ), serait 2,652.

Il résulte de là que la condensation, c'est-à-dire la combinaison, n'est pas encore complète dans les conditions où la vapeur

se liquéfie et que le liquide lui-même doit être considéré comme formé par la combinaison tenant en dissolution une portion de ses deux éléments. La solubilité de  $C^2H^6O$  et de HCl n'étant pas la même, la composition du liquide doit changer avec les circonstances physiques et ne peut pas correspondre à une formule chimique simple. C'est ce que nous avons trouvé en effet.

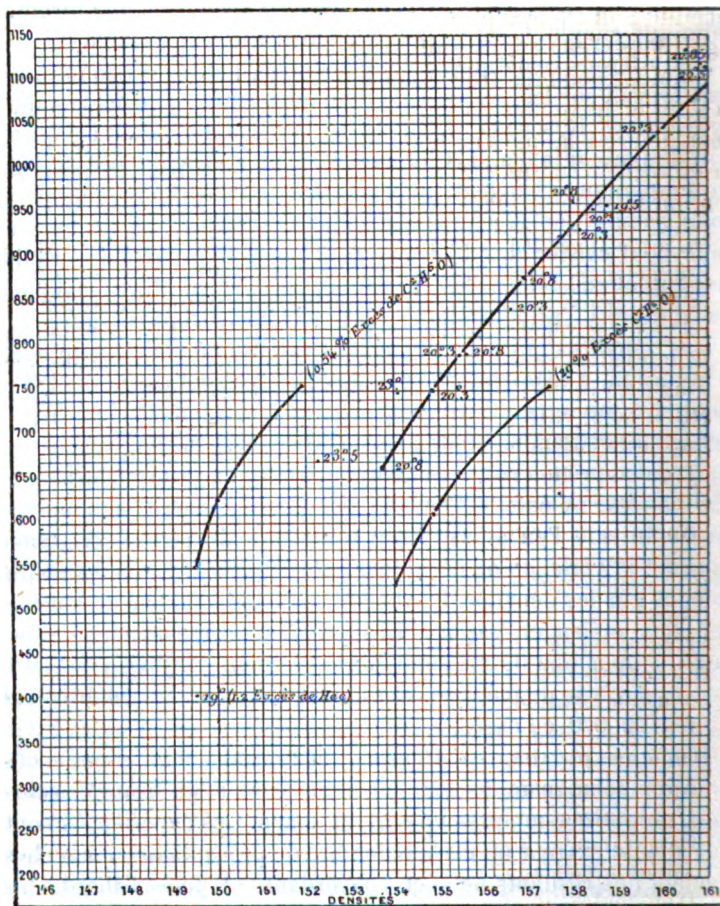
Nous ferons remarquer à cette occasion que, dans son intéressant travail sur les points d'ébullition des solutions d'acide chlorhydrique, M. Roscoë (1) a conclu de la variation de la composition des produits distillés lorsque les conditions de pression et de température changent, qu'il n'existe pas d'hydrates définis. Il nous semble que la conclusion dépasse quelque peu les faits et qu'il peut exister des hydrates à l'état de dissociation partielle présentant exactement les caractères trouvés par M. Roscoë pour les solutions d'acide azotique, d'acide chlorhydrique et autres.

Les nombres qui nous donnent la variation de la densité avec la pression, à température constante, se placent assez sensiblement sur une ligne droite (voir page 244) ; néanmoins les expériences faites sous diverses pressions, avec les mélanges gazeux, montrent que ce n'est pas une ligne droite, mais une courbe que l'on obtient. A côté de chaque point, on a inscrit la température, afin que l'on puisse tenir compte de la petite correction qu'exige la variation de ce facteur. On a placé à côté des points obtenus par les densités de vapeur ceux obtenus par la contraction des mélanges gazeux. Les premiers correspondent à une autre composition du mélange que les derniers ; il y avait 8,37 0/0 d'excès d'oxyde de méthyle. Les autres mélanges en renfermaient 0,54 et 29 0/0 en excès.

**Mélanges gazeux.** — Passons maintenant aux expériences faites en mélangeant les gaz sur le mercure et en lisant directement la contraction après un certain temps. Ces expériences sont délicates et exigent un certain nombre de précautions ; mais elles donnent des résultats nets et concordants. Il faut d'abord employer des gaz bien secs et purs ; pour l'oxyde de méthyle, on y est arrivé en faisant passer le gaz, après son dégagement par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique, dans un appareil laveur à eau, dans deux appareils laveurs à potasse

(1) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, t. cxvi, p. 203 et cxxv, p. 319. — *Répertoire de chimie pure*, t. iii, p. 244 et *Bulletin de la Société chimique*, t. v, 1863, p. 317.

concentrée et, finalement, dans un tube rempli de chlorure de calcium poreux. On ne recueillait le gaz qu'après avoir constaté qu'il se dissolvait entièrement dans l'eau, ou tout au plus en laissant une quantité insensible d'un gaz que l'on a constaté être



de l'éthylène et qui venait de traces d'alcool contenues dans l'esprit de bois employé. On avait soin de nettoyer le mercure pour chaque expérience et de le sécher en le chauffant. Les éprouvettes étaient soigneusement séchées et lavées au mercure chaud, ainsi que la pipette Doyère servant pour le transvasement des gaz. Enfin l'expérience a montré que, même avec tous ces soins, c

n'est pas sûr d'avoir de bons résultats si l'on transvase l'acide chlorhydrique à l'aide de la pipette. Il faut le recueillir directement dans le tube où doit se faire le mélange et l'y mesurer. Les mesures ont été faites dans une pièce à température très-peu variable ; on n'a pas pu se servir de la cuve Doyère ; le mesurage dans l'eau aurait suffi pour fausser tous les résultats.

Voici les nombres trouvés ainsi : On a rapporté la contraction au double du volume du gaz le moins abondant dans le mélange, c'est-à-dire à la quantité totale de gaz pouvant se combiner. On a rapporté au contraire l'excès de l'un ou l'autre des deux gaz au volume total du mélange.

1. On a mélangé  $\text{HCl} = 30^{\circ}2$  et  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 31^{\circ}5$  à  $21^{\circ}3$  et  $756^{\text{mm}}$ . Après le mélange, on a trouvé  $57^{\circ}0$  à  $18^{\circ}6$  et  $759^{\text{mm}}$ . Le volume total  $61^{\circ}7$  ramené à  $18^{\circ}6$  et  $759^{\text{mm}} = 60^{\circ}85$ . La contraction est donc de  $3^{\circ}85$  ; le double de  $\text{HCl}$  réduit à  $18^{\circ}6$  et  $759^{\text{mm}} = 59.5$  ; la contraction pour cent est donc de 6.47. L'excès d'oxyde de méthyle est de  $2.1\%$  du volume total des gaz mélangés.
2.  $\text{HCl} = 33.9$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 31^{\circ}6$   $T = 20^{\circ}6$   $H = 759^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange, on a trouvé  $61^{\circ}4$  à  $21^{\circ}6$  et  $759^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 6.85$ . Excès de  $\text{HCl} \%$   $= 3.5$
3.  $\text{HCl} = 33.75$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 26.8$ .  $T = 23^{\circ}$ .  $H = 753.65$ .  
Après le mélange,  $V = 57^{\circ}3$  à  $22^{\circ}6$  et  $753^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 7.5$ . Excès de  $\text{HCl} \%$   $= 9.65$ .
4.  $\text{HCl} = 39^{\circ}3$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 34^{\circ}8$ .  $T = 20^{\circ}$ .  $H = 763^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange,  $V = 69.4$  à  $21^{\circ}$  et  $763^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 7.12$ . Excès de  $\text{HCl} \%$   $= 6$ .
5.  $\text{HCl} = 61^{\circ}2$  à  $21^{\circ}$  et  $762^{\text{mm}}$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 14.6$  à  $22^{\circ}$  et  $762^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange,  $V = 72^{\circ}5$  à  $21^{\circ}$  et  $761^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 11.2$ . Excès de  $\text{HCl} \%$   $= 61.4$ .  
On a ajouté  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 15^{\circ}1$  à  $19^{\circ}$  et  $762^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange,  $V = 84^{\circ}4$  à  $20^{\circ}$ .  
D'où contraction  $\% = 10.0$ . Excès de  $\text{HCl} \%$   $= 34.5$ .  
On a ajouté au précédent mélange,  $15^{\circ}.75$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$  à  $18^{\circ}3$  et  $761^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange,  $V = 98^{\circ}.15$  à  $18^{\circ}8$  et  $760^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 8.85$ . Excès de  $\text{HCl} = 14.5$ .
6.  $\text{HCl} = 16^{\circ}3$ .  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 66^{\circ}9$  à  $19^{\circ}2$  et  $760^{\text{mm}}$ .  
Après le mélange,  $V = 79^{\circ}4$  à  $19^{\circ}$  et  $760^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 11.6$ . Excès de  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 54.8$ .  
Ajouté  $\text{HCl} = 10^{\circ}2$ .  
Après le mélange,  $V = 87^{\circ}5$  à  $19^{\circ}3$  et  $759^{\text{mm}}$ .  
D'où contraction  $\% = 11.1$ . Excès de  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 43.2$ .  
Ajouté encore  $\text{HCl} = 12^{\circ}5$  à  $19^{\circ}3$  et  $759^{\text{mm}}$ .

Après le mélange,  $V = 98^{\circ}7$  à  $19^{\circ}$  et  $759^{\text{mm}}8$ .

D'où contraction  $\% = 9.50$ . Excès de  $C^2H^6O$   $\% = 26.3$ .

7.  $HCl = 14^{\circ}4$  à  $21^{\circ}$  et  $754^{\text{mm}} - 262^{\text{mm}}$ .  $C^2H^6O = 25^{\circ}8$  à  $19^{\circ}2$  et  $757^{\text{mm}}0$ .

Après le mélange,  $V = 39^{\circ}05$  à  $19^{\circ}3$  et  $751^{\text{mm}}1$ .

Contraction  $\% = 11.3$ . Excès de  $C^2H^6O$   $\% = 46.9$ .

8.  $HCl = 32^{\circ}4$  à  $21^{\circ}$  et  $747^{\text{mm}}5$ .  $C^2H^6O = 31^{\circ}4$  à  $21^{\circ}$  et  $758^{\text{mm}}$ .

Après le mélange,  $V = 59^{\circ}4$  à  $20^{\circ}5$  et  $758^{\text{mm}}1$ .

Contraction  $\% = 6.08$ . Excès de  $HCl$   $\% = 0.85$ .

Ajouté  $C^2H^6O = 26^{\circ}8$  à  $18^{\circ}6$  et  $762^{\text{mm}}$ .

Après le mélange,  $V = 83^{\circ}4$  à  $19^{\circ}5$  et  $762^{\text{mm}}$ .

D'où contraction  $\% = 9.7$ . Excès de  $C^2H^6O$   $\% = 29.4$ .

9.  $HCl = 30^{\circ}2$  à  $20^{\circ}2$  et  $739^{\text{mm}}7$ .  $C^2H^6O = 28^{\circ}6$  à  $20^{\circ}2$  et  $762^{\text{mm}}$ .

Après le mélange,  $V = 54^{\circ}4$  à  $20^{\circ}2$  et  $762^{\text{mm}}$ .

D'où contraction  $\% = 6.1$ . Excès de  $HCl$   $\% = 1.2$ .

Ajouté  $C^2H^6O = 0^{\circ}79$ .  $V = 55^{\circ}2$ .

D'où contraction  $\% = 5.9$ . Excès de  $C^2H^6O = 0.1$ .

Ajouté aux  $55^{\circ}2$  du mélange précédent  $42^{\circ}5$  d'air sec à  $20^{\circ}2$  et  $762^{\text{mm}}$ . Après le mélange,  $V = 98^{\circ}7$  au lieu de  $97.7$ . La contraction n'est plus que de  $4.2$   $\%$ . La pression supportée par le mélange gazeux ( $HCl$  et  $C^2H^6O$ ) est de  $434^{\text{mm}}$ .

En calculant la densité du mélange, abstraction faite de l'air, on trouve  $1.503$ .

10.  $HCl = 25^{\circ}3$  à  $21^{\circ}2$  et  $714^{\text{mm}}8$ .  $C^2H^6O = 22^{\circ}8$  à  $21^{\circ}2$  et  $763^{\text{mm}}3$ .

Après le mélange,  $V = 43^{\circ}4$ .

Contraction  $\% = 6.0$ . Excès d'acide chlorhydrique  $\% = 1.2$ .

Ajouté au mélange précédent  $38^{\circ}3$  d'air sec, à  $19^{\circ}$  et  $761^{\text{mm}}2$ .

Après le mélange,  $V = 82^{\circ}45$  au lieu de  $81.4$ .

La contraction est de  $3.7$   $\%$ . La densité conclue de la contraction =  $1.495$  pour une pression de  $403^{\text{mm}}1$ .

11.  $HCl = 19^{\circ}2$  à  $19^{\circ}$  et  $673^{\text{mm}}1$ .  $C^2H^6O = 14^{\circ}15$  à  $19^{\circ}$  et  $755^{\text{mm}}2$ .

Après le mélange,  $V = 29^{\circ}21$  à  $19^{\circ}8$  et  $754^{\text{mm}}9$ .

D'où contraction  $\% = 7.5$ . Excès de  $HCl$   $\% = 9.5$ .

12.  $HCl = 27^{\circ}0$  à  $19^{\circ}6$  et  $581^{\text{mm}}9$ .  $C^2H^6O = 20^{\circ}5$  à  $19^{\circ}6$  et  $757^{\text{mm}}0$ .

Après le mélange,  $V = 38^{\circ}8$  à  $19^{\circ}6$  et  $757^{\text{mm}}0$ .

Contraction  $\% = 5.97$ . Excès de  $HCl$   $\% = 0.6$ .

Ajouté  $20^{\circ}51$ ,  $C^2H^6O$  à  $19^{\circ}6$  et  $757^{\text{mm}}0$ .

Après le mélange,  $V = 58^{\circ}2$  à  $19^{\circ}6$  et  $756^{\text{mm}}8$ .

D'où contraction  $\% = 8.62$ . Excès de  $C^2H^6O = 32.80$ .

En diminuant la pression jusqu'à  $608^{\text{mm}}5$ , on trouve  $V = 73^{\circ}4$  et la contraction est réduite à  $6.6$ .

13.  $HCl = 102^{\circ}5$  à  $21^{\circ}$  et  $306^{\text{mm}}9$ .  $C^2H^6O = 42^{\circ}0$  à  $21^{\circ}$  et  $757^{\text{mm}}0$ .

Après le mélange,  $V = 108^{\circ}3$  à  $19^{\circ}6$  et  $552^{\text{mm}}2$ .

Contraction  $\% = 4.6$ . Excès de  $C^2H^6O$   $\% = 0.54$ .

On a augmenté la pression jusqu'à  $628^{\text{mm}}4$ :  $V = 94^{\circ}8$ . La contraction s'est élevée alors à  $4.9$   $\%$ , à  $20^{\circ}$ .

On a amené la pression à  $755^{\text{mm}}6$  ; température  $20^{\circ}$  ;  $V = 77^{\text{cc}}8$ . La contraction s'est élevée à 6.4.

Si l'on tient compte de ce que la densité du mélange, sans contraction est de 1.1284, et de ce que les contractions rapportées au volume total du gaz, sont de 4.57 ; 4.87 et 6.06, on trouve pour les densités correspondant aux diverses pressions :  $H = 755.6$ ,  $D = 1.520$  ;  $H = 628.4$ ,  $D = 1.501$  ;  $H = 552^{\text{mm}}2$ ,  $D = 1.496$ .

13 bis. On a ajouté  $C^2H^6O = 33^{\text{cc}}5$  à  $20^{\circ}8$  et à  $755^{\text{mm}}6$ .

Après le mélange,  $V = 109^{\text{cc}}0$  à  $19^{\circ}0$  et  $755^{\text{mm}}0$ .

Contraction  $\% = 8.95$ . Excès de  $C^2H^6O$   $\% = 29.0$ .

On a diminué la pression :  $T = 20^{\circ}$ ,  $H = 651^{\text{mm}}0$ ,  $V = 127^{\text{cc}}9$ . Contraction  $\% = 7.9$ .

On a encore diminué la pression :  $T = 19^{\circ}8$ ,  $H = 616^{\text{mm}}8$ ,  $V = 135^{\text{cc}}6$ .

Contraction  $\% = 6.7$ .

On a encore diminué la pression  $T = 20^{\circ}$ ,  $H = 531^{\text{mm}}5$ ,  $V = 158^{\text{cc}}2$ .

Contraction  $\% = 5.99$ .

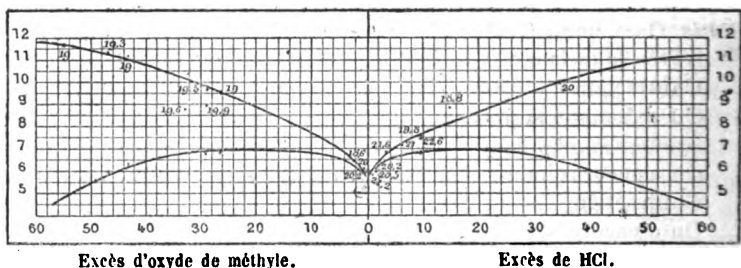
Si à l'aide de ces nombres on calcule les densités correspondantes, en remarquant que la densité théorique sans contraction, pour un mélange renfermant 29  $\%$  de  $C^2H^6O$  en excès, est de 1.4751 et que les contractions rapportées au volume total du gaz sont 6,35, — 5,18, — 4,76, — 4,25. on trouve pour  $H = 754^{\text{mm}}6$ ,  $D = 1,575$  ; pour  $H = 681^{\text{mm}}0$ ,  $D = 1,551$  ; pour  $H = 616^{\text{mm}}8$ ,  $D = 1,549$  pour  $H = 531^{\text{mm}}5$ ,  $D = 1,540$ .

Ces pressions et celles de l'expérience n° 13 étant pris pour abscisses et les densités pour ordonnées, on trouve deux lignes à courbure peu marquée, mais néanmoins sensible. On ne peut donc pas admettre comme les expériences sur la densité de vapeur auraient pu y porter que les courbes des densités et des pressions sont des lignes droites.

Il résulte des expériences précédentes, que les contractions, rapportées à volumes égaux des deux gaz, vont en croissant avec un excès de l'un et de l'autre des deux gaz. L'influence d'un excès de l'un des deux éléments de la combinaison pour s'opposer à la dissociation est rendue manifeste. La courbe obtenue en prenant comme abscisses les excès d'acide chlorhydrique à droite de l'origine, les excès d'oxyde de méthyle de l'autre côté, et comme ordonnées les contractions, est symétrique des deux côtés de l'ordonnée 0 ; elle présente un minimum  $x = 5,8$  sur cette ordonnée, c'est-à-dire pour le mélange à volumes égaux. Des deux côtés, elle va s'élevant à partir de ce point, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. Si au lieu de rapporter la contraction au double du volume du gaz le moins abondant, on la rapporte au



volume total, la courbe présente encore deux branches symétriques avec un minimum coïncidant avec celui de la courbe précédente, mais chacune des branches, après s'être élevée jusque vers 7, descend de plus en plus vers 0. Une partie notable des deux branches, celle comprise entre  $x = 0,5$  et  $x = 41$  environ a des ordonnées comprises entre 6 et 7.



La forme de ces deux courbes, celle de la deuxième en particulier, pour laquelle on n'a fait aucune hypothèse sur les volumes gazeux qui se combinent, paraissent concluantes en faveur de la combinaison à volumes égaux. C'est pour le mélange à volumes égaux que la contraction est un minimum. L'addition d'un excès de l'un ou de l'autre gaz augmente la contraction, c'est-à-dire s'oppose à la dissociation. C'est ce qu'avait prévu M. Wurtz lorsqu'il a employé avec succès la vapeur de protochlorure de phosphore pour retarder la dissociation de la vapeur de perchlorure. M. Berthelot a également signalé un fait qui présente une analogie frappante avec celui dont nous venons de parler ; il a reconnu que pour les mélanges d'alcool et d'acide acétique, la limite de combinaison de l'acide et de l'alcool est un minimum pour le mélange à molécules égales, et que la limite est élevée par l'addition d'un excès, soit d'acide, soit d'alcool.

On peut se borner à énoncer le fait en disant que l'excès de l'un ou l'autre des deux composants s'oppose à la dissociation ; ou bien chercher à l'interpréter en considérant, — suivant l'ingénieuse hypothèse de M. Williamson, étendue trop loin, il nous semble, par son auteur, mais applicable au moins aux corps à l'état de dissociation, ou compris dans une réaction limitée par son inverse, — en considérant ces corps comme dans un état d'équilibre mobile résultant de décompositions et de combinaisons en nombre égal, qui se balancent. On comprend alors comment la présence d'une proportion plus considérable de l'une des deux parties consti-

tuantes de la combinaison, en favorisant la combinaison, peut élever la limite.

Les expériences faites avec addition d'un gaz inerte, comme l'air sec, montrent que la contraction est réduite comme par une diminution correspondante de pression; de telle sorte que les deux gaz HCl et  $C^2H^6O$  étant mélangés préalablement, si l'on vient à y ajouter de l'air, le volume total est plus grand que la somme des deux volumes gazeux mesurés; au lieu d'une contraction qui se produit par l'addition d'acide chlorhydrique ou d'oxyde de méthyle, il y a une détente.

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés, qu'il existe une combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle à volumes égaux, partiellement dissociée à la température ordinaire, et même à des températures où elle est liquide; que cette combinaison, qui appartient à la catégorie des combinaisons moléculaires, est susceptible d'exister à l'état de vapeur, n'étant pas entièrement dissociée même à des températures assez élevées au-dessus de son point d'ébullition sous la pression ordinaire; que par conséquent les combinaisons moléculaires ne se distinguent point nettement des combinaisons atomiques, et que les unes comme les autres doivent être attribuées au fonctionnement de la cause inconnue de la combinaison ou plutôt de la condition qui y préside et qu'on a nommée atomicité. L'atomicité varie d'ailleurs avec la température et avec la nature des corps réagissant l'un sur l'autre, de telle sorte que les composés très-stables, et existant à des températures relativement élevées, sont dus à la mise en jeu d'atomicités d'un certain ordre et que les autres, moins stables et susceptibles de se dissocier à des températures relativement basses, doivent être attribués à des atomicités de second ordre.

Il peut être difficile et délicat de déterminer les atomicités de second ordre; il en sera même naturellement ainsi beaucoup plus que pour celles de premier ordre. Mais en réunissant les faits, en nombre suffisant, il y a lieu d'espérer qu'elles aussi pourront être assignées avec quelque certitude, et que beaucoup de composés, isolés aujourd'hui, pourront être ramenés à des types définis de combinaisons en nombre limité.

Pour le cas que nous avons étudié, on ne peut guère hésiter, ces principes étant admis, à admettre que la combinaison est due à deux atomicités supplémentaires de l'oxygène, servant à atta-

tacher l'acide chlorhydrique, soit en s'emparant de ses deux éléments, soit peut-être en saturant deux atomicités supplémentaires du chlore. Les raisons pour cela ne manquent pas. Nous avons d'abord l'analogie évidente du chlorhydrate d'oxyde de méthyle avec l'intéressante combinaison de sulfure et d'iodure de méthyle découverte et étudiée par M. Cahours. Ce corps relativement stable, susceptible même, dans quelques cas de faire la double décomposition, nous montre le soufre fonctionnant comme tétra-atomique. Ce sont deux atomicités supplémentaires du soufre qui lient l'iode et l'hydrogène, d'une manière plus forte, il est vrai, mais tout à fait semblable à celle par laquelle l'oxygène lie le chlore et l'hydrogène dans notre chlorhydrate.

La tétratomicité de l'oxygène est d'ailleurs rendue bien probable par l'existence des quadrantoxides de H. Rose

( $\text{Ag}^4\text{O}$ ,  $\text{Cu}^4\text{O}$ , etc.)

Enfin, une raison, négative il est vrai, nous est fournie par la non existence d'une combinaison de  $\text{HCl}$  et de chlorure de méthyle qui semblerait devoir exister à côté de celle d'oxyde de méthyle et de  $\text{HCl}$ , puisque tout est pareil de part et d'autre dans les propriétés physiques et dans la composition, sauf la présence de l'oxygène. Nous avons constaté que lorsqu'on fait passer  $\text{HCl}$  et  $\text{CH}^3\text{Cl}$  dans un mélange réfrigérant, il ne se condense rien, et que les deux gaz mélangés sur le mercure n'éprouvent pas de contraction. Il semble résulter de là que la cause de la combinaison de  $\text{HCl}$  et de  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$  est bien l'oxygène.

Ce serait aussi à l'oxygène que pourrait être attribuée la formation des composés renfermant de l'eau de cristallisation. Mais plus le principe de l'atomicité variable et des atomicités secondaires peut être commode pour l'interprétation de l'existence d'un grand nombre de composés, plus il est indispensable d'être prudent dans ses applications.

M. J. Curie m'a aidé dans ce travail avec beaucoup de zèle et d'intelligence.

**Sur la recherche et le dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales ; par M. Arm. GAUTIER.**

Un grand nombre de méthodes permettent aujourd'hui de rechercher l'arsenic contenu dans les matières animales, de l'iso-

ler, et de le caractériser ; aucune d'elles n'est suffisante pour le doser.

Dans les expertises toxicologiques ordinaires, indiquer le poids de l'arsenic que l'on a retiré des matières suspectes est, il est vrai, inutile, dans la majorité des cas, mais il n'en est plus de même dans les recherches physiologiques. On sait, en effet, que dans les empoisonnements chroniques par l'arsenic, on a souvent signalé la paralysie et l'atrophie musculaires, les éruptions de la peau, les gangrènes périphériques, les troubles de la sensibilité. Quelles sont les causes de ces désordres fonctionnels ? Où se localise le poison ? Sur quels systèmes de tissus agit-il plus particulièrement ? Tel est le problème que s'était posé un médecin distingué d'un hôpital de Moscou, M. Scolosuboff. Sa solution dépendait d'une méthode qui permit d'extraire et de peser tout l'arsenic contenu dans chaque organe. C'est pour aider leur auteur dans ces recherches délicates, entreprises dans mon laboratoire, que j'ai voulu me rendre compte des résultats obtenus par les procédés classiques donnés, jusqu'à ce jour, pour la recherche toxicologique de l'arsenic. Je me suis bientôt assuré de leur infidélité quand il s'agit de retirer d'un tissu la totalité du poison absorbé, et j'ai dû songer à rechercher une méthode plus sûre. Celle que je vais exposer dans ce mémoire a déjà permis à M. Scolosuboff de démontrer que l'arsenic se fixe d'abord dans les centres nerveux, et passe ensuite, si l'empoisonnement devient chronique, dans le foie et dans les muscles ; elle permet donc non-seulement de retrouver les moindres traces d'arsenic, mais aussi d'aborder cette délicate question toxicologique : l'empoisonnement a-t-il été aigu ou chronique ? L'arsenic a-t-il été donné longtemps avant la mort ? etc.

Je me propose, après avoir exposé la méthode nouvelle que j'ai suivie, de revenir brièvement sur la critique de celles qui sont le plus généralement employées aujourd'hui, pour en signaler les principales causes d'erreur. Je donnerai ensuite quelques renseignements sur l'emploi de l'appareil de Marsh, qu'on ne saurait aujourd'hui remplacer, comme j'espère le faire voir, par aucun autre moyen, ni aussi sensible, ni aussi sûr, d'isoler l'arsenic.

## § 1<sup>er</sup>. — *Exposé de la méthode d'extraction de tout l'arsenic contenu dans chaque tissu.*

La méthode que j'ai suivie diffère peu en apparence de celle qui

fut employée déjà par Orfila en 1839 (1) et que M. Filhol modifia légèrement, mais très-heureusement, en 1848 (2). Elle consiste à détruire les matières animales successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, et de nouveau par l'acide nitrique. Comme on le verra, en agissant ainsi que je vais le dire, toutes les causes de pertes sont évitées et l'on retrouve la totalité de l'arsenic introduit.

100 grammes de matière animale arsenicale sont coupés en morceaux, et introduits à l'état frais dans une capsule de porcelaine de 600 centimètres cubes. Le tout est traité par 30 grammes d'acide nitrique pur ordinaire, et modérément chauffé. La substance se liquéfie peu à peu, puis tend à s'épaissir et à prendre un ton orangé. A ce moment, on retire la capsule du feu, et l'on ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur. La masse brunit et s'attaque vivement ; on la chauffe jusqu'à ce qu'elle commence d'émettre quelques vapeurs d'acide sulfurique. On laisse alors tomber goutte à goutte sur le résidu 10 à 12 grammes d'acide nitrique. La matière se liquéfie de nouveau, en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses. Quand tout l'acide a été introduit, on chauffe jusqu'à commencement de carbonisation. Cela fait, la matière ainsi obtenue, facile à pulvériser, est épuisée dans la capsule même par de l'eau bouillante. La liqueur filtrée, couleur niadère plus ou moins clair, est traitée par quelques gouttes de bisulfite de soude, et l'arsenic, à l'état de sulfure, en est précipité par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. Ce sulfure, transformé en acide arsénique par les moyens connus, est versé dans l'appareil de Marsh.

Cette méthode simple et rapide, qui permet de faire 4 à 5 attaques de matière suspecte dans une même journée, évite toutes les causes d'erreur.

En effet, lorsque dans la première phase de l'opération on commence à détruire, par de l'acide nitrique, la substance animale, les chlorures qu'elle contient donnent, grâce à l'excès d'acide nitrique, de l'eau régale extrêmement pauvre en acide chlorhydrique ; le chlore est ainsi chassé, sous la forme de produits nitreux volatils, sans qu'aucune trace de chlorure d'arsenic puisse se former en présence du grand excès d'acide nitrique.

Je m'en suis assuré par une expérience directe. 5 milligrammes

(1) Voir son *Traité de toxicologie*, Paris, 1852, t. I, p. 494. Orfila carbonisait les substances entièrement ou par 3 fois leur poids d'acide nitrique.

(2) *Thèses de la Faculté des sciences de Paris*, 1848.

d'acide arsénieux ont été dissous dans 30 grammes d'acide nitrique mêlé de 30 grammes d'eau. A la liqueur j'ai ajouté 0<sup>sr</sup>5 de sel marin, puis évaporé à sec ; le résidu, repris par l'acide nitrique fumant, puis par l'acide chlorhydrique, versé dans l'appareil de Marsh, a donné 0<sup>sr</sup>00367 d'arsenic au lieu de 0<sup>sr</sup>00378 qui est le nombre théorique, correspondant à 5 milligrammes d'acide arsénieux.

Dans la seconde phase de l'attaque de la matière animale par la méthode que je propose, on ajoute de l'acide sulfurique au résidu visqueux, encore riche en acide nitrique, résultant de l'action de cet acide sur ces matières. A ce moment l'oxydation devient très-puissante, sans qu'il y ait jamais déflagration, comme l'avait déjà remarqué Filhol, et la carbonisation peut être atteinte sans qu'une trace d'arsenic puisse se volatiliser, grâce à l'absence des chlorures détruits au début de l'attaque.

Enfin, dans la troisième phase de l'opération, l'acide nitrique tombant goutte à goutte sur la matière organique, chauffée vers 250 à 300° en présence de l'acide sulfurique, permet de détruire plus profondément encore la matière animale en évitant sans cesse la réduction de l'acide sulfurique et la formation de sulfure d'arsenic, grâce aux corps nitrés et à l'excès d'acide nitrique, qui presque jusqu'à la fin se trouvent dans la matière charbonneuse.

Il ne reste après ces traitements que 3 à 4 grammes pour 100 de matière animale fraîche, d'un charbon poreux, léger, facile à épuiser par l'eau qui lui enlève tout l'arsenic, comme je m'en suis directement assuré par les deux moyens suivants :

1° Dans une opération où j'avais obtenu un anneau arsenical pesant 0<sup>sr</sup> 0047, j'ai recherché l'arsenic dans le résidu charbonneux lavé à l'eau. Je n'en ai trouvé qu'une trace certainement très-inférieure en poids à  $\frac{1}{4}$  de dix-milligramme, si j'en juge par comparaison avec des anneaux pesés ;

2° J'ai ajouté à 100 grammes de muscles de bœuf hachés 5 milligrammes d'acide arsénieux. J'en ai extrait l'arsenic par la méthode précédente. L'anneau pesait 0<sup>sr</sup> 00367, au lieu de 0<sup>sr</sup> 00378 que veut la théorie. 1 dix-milligramme d'arsenic avait donc été perdu et pouvait rester peut-être dans le charbon lavé.

Ce dernier résultat montre combien la méthode que je propose est exacte, mais j'ai fait plusieurs autres dosages pour m'en assurer ; pour ne pas allonger ce mémoire, je les réunis ici sous forme de tableau (1) :

(1) L'arsenic était toujours ajouté à l'état d'arsénite de soude que l'on éva-

| QUANTITÉ<br>DE<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> INTRODUITE.                                            | POIDS<br>DE<br>L'ANNEAU OBTENU. | POIDS<br>THÉORIQUE.    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 100 <sup>gr</sup> muscles frais avec 0 <sup>gr</sup> 005 de<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0 <sup>gr</sup> ,00372          | 0 <sup>gr</sup> ,00370 |
| 100 <sup>gr</sup> muscles frais avec 0 <sup>gr</sup> 005 de<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0 ,00367                        | 0 ,00379               |
| 100 <sup>gr</sup> sang avec 0 <sup>gr</sup> 0025 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .                   | 0 ,00178                        | 0 ,00188               |

On voit donc que par cette méthode, qui revient en partie à l'association des deux procédés primitifs d'Orfila et de Flandin et Danger, on évite si bien toutes les causes d'erreur, que la perte d'arsenic est nulle ou insignifiante, tandis que par la destruction au moyen de l'acide nitrique seul on perdrait, d'après MM. Malagutti et Sarzeau les  $\frac{2}{5}$ , et par l'acide sulfurique la moitié de l'arsenic total.

Après les dosages ci-dessus, il ne serait pas nécessaire de démontrer l'extrême sensibilité du procédé que je propose. Je citerai cependant l'expérience suivante :

Un lapin, prit durant 15 jours, avec ses aliments, des doses régulièrement croissantes de 0<sup>gr</sup> 005 à 0<sup>gr</sup> 05 d'acide arsénieux. Il mourut le 16<sup>e</sup> jour. 2<sup>gr</sup>,1 de sa moelle furent traités par mon procédé et donnèrent un bel anneau arsénical opaque sur près de 1 centimètre. Une quantité de moelle quatre fois moindre eût suffi pour obtenir un anneau bien visible qui permit de reconnaître l'arsenic et de le bien caractériser par ses réactions.

Cette méthode est donc commode, exacte et d'une sensibilité extrême. Elle n'emploie que de faibles quantités de réactifs ; elle exclut l'usage de l'acide chlorhydrique, aujourd'hui si souvent arsénical. Elle évite surtout les diverses causes d'erreur que nous allons rapidement signaler dans les autres méthodes qui, tout en permettant de retrouver plus ou moins péniblement l'arsenic, ne le séparent jamais tout entier des matières suspectes.

### § II. — Critique sommaire des méthodes usuelles appliquées à la recherche toxicologique de l'arsenic.

Ces méthodes sont assez connues pour que nous nous bornions porait et séchait avec la matière animale. On reprenait ensuite par la méthode ci-dessus décrite.

à ne dire ici qu'un mot de chacune d'elles, dans le seul but d'indiquer succinctement les principales causes d'erreur qu'elles comportent.

a) *Méthode de Wœhler et Siebold.* — Les matières suspectes, après avoir été décomposées par l'acide nitrique, sont saturées par de la potasse ; la masse est mélangée avec du nitre, desséchée, puis projetée par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Le résidu est repris alors par l'acide sulfurique, les eaux-mères du sulfate contiennent tout l'arsenic, etc.

Ce procédé de destruction de la matière animale doit être entièrement abandonné. Les chlorures du nitre employé et ceux de la matière organique occasionnent une perte forcée d'arsenic. A chaque addition du mélange, la vive déflagration, et, malgré l'excès de nitre, la réduction par points des composés arsénicaux, grâce au charbon porté au rouge et à la vapeur d'eau produite, occasionnent une perte notable d'arsenic qui serait, d'après quelques dosages, des 2 à 3 cinquièmes de la quantité totale introduite.

b) *Méthode de Flandin et Danger.* — Après bien des transformations successives de leur procédé primitif, ces auteurs se sont arrêtés au mode suivant : Dans une cornue close, ils carbonisent la matière suspecte avec le cinquième de son poids d'acide sulfurique concentré. Ils reprennent le résidu par de l'acide nitrique, puis par de l'eau bouillante, évaporent, chassent par l'acide sulfurique les produits nitreux et versent dans l'appareil de Marsh.

Les reproches qu'on a faits à cette méthode portent sur la conduite difficile de l'opération quand on agit en vase clos pour obvier aux pertes du chlorure d'arsenic, qui tend à se former en présence des chlorures et de l'acide sulfurique ; mais surtout la réduction d'une partie de l'acide sulfurique qui forme du sulfure d'arsenic intimement mélangé à la matière organique *très-imparfaitement détruite*, et que l'on ne saurait priver, même par des lavages à l'acide nitrique ou à l'eau régale, du composé arsénical insoluble qu'elle retient obstinément. Aussi, d'après Malagutti et Sarzeau, perd-on par ce procédé de  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{1}{3}$  de l'arsenic total.

c) *Méthode d'Orfila modifiée par M. Filhol.* — Orfila traitait la matière suspecte par trois fois environ son poids d'acide nitrique et chauffait jusqu'à carbonisation.

Quoi qu'en dise son auteur, cette méthode offre le grave inconvénient, presque impossible à éviter, de la destruction subite et



quelquefois de l'inflammation des matériaux nitrés qui se forment au commencement de l'attaque. M. Filhol (*loc. cit.*) remédia à cet inconvénient en employant un mélange de 100 grammes d'acide nitrique avec 15 à 20 gouttes d'acide sulfurique. Mais la méthode d'Orfila, même modifiée par M. Filhol, ne détruit qu'imparfaitement la matière organique. Si l'on chauffe jusqu'à carbonisation complète, l'acide arsénique peut être en partie réduit par le charbon ; il peut se former de l'acide arsénieux qu'entraînent les vapeurs, et même du sulfure d'arsenic. Quoi qu'il en soit, cette méthode qui se rapproche le plus de la mienne est fort commode, et suffisante quand il ne s'agit pas de recueillir l'arsenic total.

d) *Méthode de MM. Malagutti et Sarzeau* (1). *Modification de M. Béchamp* (2) — Le procédé de ces auteurs consiste à transformer l'arsenic en chlorure volatil et à le séparer ainsi des matières organiques. Pour cela ils l'attaquent par de l'eau régale riche en acide chlorhydrique. Les produits volatils sont forcés de barboter dans de l'eau. Dans le *distillatum*, se trouve l'arsenic qu'on sépare par l'hydrogène sulfuré, etc.

Cette méthode ainsi employée occasionne des pertes notables ; M. Béchamp l'a modifiée ainsi : La matière suspecte est chauffée et distillée avec les  $\frac{2}{3}$  de son poids d'une eau régale formée de 2 p. d'acide nitrique pour 3 p. d'acide chlorhydrique. Le résidu est épuisé par l'eau, et ces eaux des lavages jointes à la partie distillée. Tous ces liquides sont versés dans une cornue avec 50 grammes de sel marin. Quand les  $\frac{3}{5}$  ont été distillés de nouveau, on ajoute par le tube de sûreté 40 à 50 grammes d'acide chlorhydrique et peu à peu 70 à 80 grammes d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique ainsi formé entraîne à l'état de vapeur, dans le récipient refroidi, tout l'arsenic passé à l'état de chlorure. On le précipite ensuite par l'hydrogène sulfuré, etc.

J'ai souvent employé ce procédé de recherche et je l'ai comparé avec la méthode que j'ai définitivement adoptée. Il présente de graves inconvénients ; il est long et pénible à appliquer ; il oblige à traiter les matières suspectes par une assez grande masse de réactifs et spécialement d'acide chlorhydrique, enfin et surtout il ne permet jamais d'obtenir qu'une fraction variable de l'arsenic introduit. Les causes de pertes sont diverses. Mais la principale provient de ce que lorsqu'un composé arsénical est traité par l'eau

(1) *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XXIII, p. 27 et 296.

(2) *Montpellier médical*, t. VI, p. 126 (1861).

régale, la majeure partie de l'arsenic passe à l'état d'acide arsénique, que l'on ne parvient plus à volatiliser que très-imparfaitement à l'état de chlorure d'arsenic, même en faisant bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique. Voici, à ce sujet, l'expérience que j'ai faite.

0<sup>gr</sup>,005 d'acide arsénieux ont été dissous dans 150 grammes d'une eau régale formée de 1 vol. d'acide nitrique et 3 vol. d'acide chlorhydrique fumant. Le tout a été mis à bouillir et desséché. Le résidu a été repris par 40 grammes d'acide chlorhydrique et évaporé à sec. La poudre blanche tapissant le fond du vase, traitée par la méthode ordinaire, a donné, à 100°, 0<sup>gr</sup>,0090 d'arséniate ammoniaco-magnésien qui, transformé par le calcul en acide arsénieux, représente 0<sup>gr</sup>,00469 d'acide arsénieux, au lieu de 0<sup>gr</sup>,005 qui avaient été pris. Il s'était donc volatilisé environ 3 dix-milligrammes d'acide arsénieux à l'état de chlorure d'arsenic, dans ces conditions éminemment propres à le former.

Il n'est donc pas surprenant que MM. Malagutti et Sarzeau accusent, quand on emploie leur méthode, une perte de  $\frac{1}{3}$  de l'arsenic total introduit. Quant au procédé de M. Béchamp, il est évidemment plus sûr, mais on doit regretter que l'auteur n'ait pas donné de dosages; toutefois la perte d'arsenic est toujours notable, surtout quand les substances suspectes sont un peu riches en corps gras. J'ai fait à cet égard divers dosages comparatifs; je me borne à rapporter les suivants :

100 grammes du foie d'un chien vigoureux qui prenait depuis un mois des doses croissantes d'arsenic ayant varié de 0<sup>gr</sup>,004 à 0<sup>gr</sup>,08 ont été traités par la méthode de M. Béchamp et par la mienne. On a obtenu :

|                                       | POIDS<br>DE L'ANNEAU<br>D'ARSENIC. |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Par la méthode de M. Béchamp. . . . . | 0 <sup>gr</sup> ,0020              |
| Par ma méthode. . . . .               | 0 <sup>gr</sup> ,0058              |

100<sup>gr</sup> de muscles du même animal traités par les deux méthodes ont donné :

|                                       | POIDS<br>DE L'ANNEAU.  |
|---------------------------------------|------------------------|
| Par la méthode de M. Béchamp. . . . . | Indosable.             |
| Par ma méthode. . . . .               | 0 <sup>gr</sup> ,00027 |

e) *Méthode Fresenius et von Babo* (1). Cette méthode, indiquée

(1) Voir FRESSENIUS, *Analyse qualitative* (Paris 1871), p. 377.

déjà par Duflos et Millon est recommandée par Fresenius comme ayant toujours donné les meilleurs résultats. Elle présente surtout cet avantage de s'appliquer à la recherche de la plupart des poisons métalliques. Elle consiste à détruire la matière organique par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse qu'on y projette par petites portions.

De quelque façon que l'on opère, les matières grasses, les tissus cellulaires, élastique, le ligneux, etc., ne sont que très-imparfaitement attaqués, et le résidu, chargé de corps gras, difficile à laver, contient toujours un peu d'arsenic, comme je m'en suis assuré.

D'un autre côté, au commencement de l'attaque, l'acide chlorhydrique est employé pur le plus souvent, et la réaction de cet acide sur le chlorate potassique a lieu comme il suit :



équation qui montre qu'il se fait à la fois du peroxyde de chlore et un excès de chlore qui tend à former du chlorure d'arsenic dans tous les points où la masse s'échauffe un peu.

On ne saurait entièrement remédier à cet inconvénient, même en ne chauffant qu'au bain-marie comme on le recommande avec raison.

### § III. — *Conduite de l'appareil de Marsh. — Dosage de l'arsenic à l'état métalloïdique.*

Les méthodes qui servent aujourd'hui à doser l'arsenic ne s'appliquent que très-imparfaitement lorsqu'il s'agit d'apprécier les très-minimes proportions de ce métalloïde qui se retrouvent dans les expériences physiologiques ou toxicologiques. D'un autre côté, la plupart des auteurs paraissent ne pas avoir réussi à retirer de l'appareil de Marsh tout l'arsenic qu'ils y avaient introduit.

Aussi Dragendorff et plusieurs autres pensent-ils qu'une partie du toxique passe, en présence du zinc et de l'hydrogène naissant, soit à l'état d'hydrogène arsénié solide, soit à l'état d'arsenic métalloïdique que l'on ne peut plus dégager sous forme d'hydrogène arsénié volatil  $\text{AsH}_3$ , même en continuant le dégagement d'hydrogène durant une journée entière (1).

Mes expériences sont entièrement contraires à ces théories, car

(1) Voir *Dragendorff*, édition française Paris 1873, p. 60 (note).

je suis pour ma part, en suivant les précautions que je vais indiquer, parvenu à doser à l'état d'anneau, et à moins de  $\frac{1}{10}$  de milligramme près, tout l'arsenic versé dans l'appareil de Marsh.

Sans vouloir le décrire ici, je dirai seulement que je me sers d'un flacon de 180 à 200 centimètres cubes, à 2 tubulures, plongeant dans une terrine d'eau froide. J'y place 25 grammes de zinc pur. L'hydrogène qui se dégage grâce à l'acide sulfurique dilué (et non chlorhydrique comme on le fait quelquefois à tort, s'exposant ainsi à obtenir des traces de zinc réduit du chlorure entraîné) est privé de gouttelettes d'eau sur du coton, puis passe dans un petit tube de verre vert entouré de clinquant et chauffé avec des charbons rouges sur une longueur de 20 à 25 centimètres. L'acide sulfurique que j'emploie est de l'acide pur, dilué de 5 fois son poids d'eau. Je l'appellerai *acide dilué normal*.

L'hydrogène ayant chassé l'air de l'appareil, j'ajoute à la matière arsénicale (1) 45 grammes de cet acide dilué normal, auxquels j'ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur. Je verse par petites portions, dans l'appareil de Marsh, cette liqueur refroidie, de façon à n'avoir jamais, sur une soucoupe, trace de taches arsénicales. 1 heure suffit pour introduire ainsi dans le flacon 0<sup>sr</sup>,005 d'acide arsénieux, quantité supérieure à celle que l'on obtient en général avec 200 grammes de matières suspectes. Cela fait, j'ajoute à 25 grammes d'*acide dilué normal* 5 grammes d'acide sulfurique nouveau, je les verse encore après refroidissement, et peu à peu, dans l'appareil. Enfin j'y introduis 25 grammes du même acide dilué mélangé de 12 grammes d'acide sulfurique pur et refroidi, en ayant soin de n'avoir jamais à l'extrémité du tube qui termine l'appareil qu'une flamme de 1 à 1,5 millimètre. Je me suis assuré qu'en opérant ainsi tout l'arsenic de 0<sup>sr</sup>,005 d'acide arsénieux passe dans l'anneau au bout de 2 h.  $\frac{1}{2}$  à 3 heures. Toutefois, quand la liqueur très-étendue ne contient plus que des traces du métalloïde, celui-ci n'est réduit qu'avec une *excessive* lenteur, ce qui doit faire exclure l'usage de l'acide sulfurique étendu de 10 fois ou de 8 fois son volume d'eau, comme l'indique Dragendorff.

Beaucoup de toxicologistes, pour hâter le dégagement d'hydrogène, toujours difficile avec du zinc pur, ajoutent, au début,

(1) Sulfate d'arsenic repris par l'acide nitrique pur ordinaire, puis fumant, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, chauffé jusqu'à émettre des vapeurs de ce dernier acide, enfin refroidi.

quelques gouttes de sulfate de cuivre dans l'appareil. Cette pratique doit, d'après mes expériences, être entièrement rejetée. Elle occasionne, quelques soins que l'on prenne et quelque temps que l'on fasse marcher l'appareil, une perte considérable d'arsenic, que celui-ci soit d'ailleurs versé à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, en présence ou non d'un peu de matière organique; cette perte ne paraît pas augmenter sensiblement avec la quantité de cuivre introduite. Le tableau suivant résume mes observations à cet égard.

| QUANTITÉ<br>DE COMPOSÉ ARSENICAL VERSÉ<br>DANS L'APPAREIL.                                                                                                       | POIDS<br>DE<br>L'ANNEAU OBTENU. | POIDS<br>THÉORIQUE<br>DE L'ANNEAU. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1 <sup>o</sup> — 0gr,005 de $\text{As}_2\text{O}_3$ avec 5 gouttes<br>de sulfate de cuivre au 10 <sup>e</sup> . . . .                                            | 0gr,00296                       | 0gr,00379                          |
| 2 <sup>o</sup> — 0gr,010 de $\text{As}_2\text{O}_3$ avec quelques<br>gouttes de sulfate de cuivre au 10 <sup>e</sup> .                                           | 0 ,0048                         | 0 ,00757                           |
| 3 <sup>o</sup> — 0gr,005 de $\text{As}_2\text{O}_3$ avec 45 gouttes<br>de sulfate de cuivre au 10 <sup>e</sup> . . . .                                           | 0 ,00277                        | 0 ,00379                           |
| 4 <sup>o</sup> — 0gr,005 de $\text{As}_2\text{O}_3$ transformé en<br>$\text{As}_2\text{O}_3$ avec 3 gouttes de sulfate de<br>cuivre au 10 <sup>e</sup> . . . . . | 0 ,0023                         | 0 ,00379                           |

J'ai fait souvent dans ces expériences marcher l'appareil durant huit heures sans recueillir plus d'arsenic. Cette perte occasionnée par le cuivre pourrait s'expliquer peut-être en admettant qu'il se forme l'arséniure de cuivre de Reinsch  $\text{Cu}^3\text{As}^2$ ; mais il est, dans cette hypothèse, assez malaisé de s'expliquer pourquoi l'arsenic ne disparaît pas proportionnellement à la quantité de cuivre que l'on ajoute.

Au contraire, si l'on remplace le sulfate de cuivre par quelques gouttes de chlorure de platine, comme l'indique d'ailleurs Fresenius, et si l'on suit les préceptes que j'ai donnés plus haut, on recueille intégralement tout l'arsenic introduit dans l'appareil, qu'il l'ait été à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, à l'état pur ou mélangé d'une trace de matière organique exempte de produits nitrés, de soufre, d'acide sulfureux.

Le tableau suivant résume mes principaux dosages :

| QUANTITÉS<br>DE COMPOSÉ ARSENICAL<br>VERSÉ DANS L'APPAREIL DE MARSH.                                          | POIDS<br>DE<br>L'ANNEAU OBTENU. | POIDS<br>THÉORIQUE<br>DE L'ANNEAU |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1° — 0gr,005 de $As_2O_3$ avec 5 gouttes $PtCl_4$ . . . . .                                                   | 0gr,00377                       | 0gr,00379                         |
| 2° — 0gr,005 de $As_2O_3$ avec 2 gouttes $PtCl_4$ . . . . .                                                   | 0 ,00367                        | 0 ,00379                          |
| 3° — 0gr,005 de $As_2O_3$ transformé d'abord en acide arsénique, et 4 gouttes $PtCl_4$ . . . . .              | 0 ,00375                        | 0 ,00379                          |
| 4° — 0gr,005 de $As_2O_3$ , mêlé à 100 gr. de muscles, traitement par ma méthode, trace de matière organique. | 0 ,00372                        | 0 ,00379                          |
| 5° — 0gr,0025 de $As_2O_3$ mêlé à 100gr. de sang, traitement par ma méthode.                                  | 0 ,00178                        | 0 ,00188                          |

En présence de ces résultats, je puis donc affirmer nettement : 1° qu'il ne se fait pas d'hydrogène arsénié solide, ni de dépôt d'arsenic métallique dans les conditions normales de l'appareil de Marsh lorsqu'on y réduit une combinaison arsenicale en présence du zinc et de l'acide sulfurique ; 2° que la méthode que j'ai décrite plus haut permet d'extraire sans perte tout l'arsenic des matières animales ; 3° que l'appareil de Marsh peut être employé à séparer entièrement cette substance des matières organiques et permet de le doser à l'état métalloïdique.

Comme je l'ai déjà dit plus haut, on doit employer pour le dégagement d'hydrogène de l'acide sulfurique, étendu d'abord de cinq fois son poids d'eau, puis de quantités moindres. Agir, comme le veut Dragendorff, avec des acides plus dilués, c'est s'astreindre à faire durer presque indéfiniment l'opération et perdre inévitablement de l'arsenic. On devra bien se garder surtout de suivre dans ce cas l'opinion du même auteur, qui veut que, lorsque le flacon de l'appareil, grâce à l'addition d'un acide trop étendu, se trouve rempli de liquide, on en rejette le contenu pour recommencer comme si l'on débutait (1). Agir ainsi c'est jeter, en partie du moins, le corps du délit.

J'ai dit que lorsqu'on a versé quelques gouttes de sulfate de cuivre dans l'appareil de Marsh,  $\frac{1}{3}$  à  $\frac{1}{4}$  de l'arsenic ne passe pas dans l'anneau. J'ajoute de plus que celui-ci n'apparaît et ne

(1) Voir sa *Toxicologie*, traduction française, Paris, 1873, p. 64.

se forme qu'avec une bien plus grande lenteur. De là résulte pour le toxicologiste un grave danger. Il peut se faire qu'en présence du cuivre des traces d'arsenic qui se trouvent dans le zinc et l'acide sulfurique employés ne donnent point d'anneau, même au bout d'une demi-heure d'essai à blanc, et que l'expert, se croyant suffisamment renseigné par cette épreuve, verse alors dans l'appareil les matières suspectes. Si celles-ci étaient exemptes d'arsenic, grâce à la lente formation de l'anneau, l'arsenic que l'on recueillerait dans ce cas, en prolongeant l'expérience, serait à tort attribué aux substances introduites en dernier lieu dans l'appareil, tandis qu'en réalité il proviendrait de celui que les réactifs ne contenaient qu'à l'état de traces, réduites avec une lenteur extrême en hydruure  $AsH^3$  en présence du sulfate de cuivre.

§ IV. — *Doit-on remplacer la méthode de Marsh par celle de Fresenius et von Babo ?*

Cette méthode consiste à réduire l'arsenic de ses sulfures ou de ses oxydes en les chauffant au rouge avec douze fois leur poids d'un mélange de 3 parties de carbonate sodique et 1 partie de cyanure potassique, au sein d'un courant très-lent d'acide carbonique. Fresenius (*loc. cit.*) l'apprécie ainsi : « Cette méthode se recommande tout particulièrement à cause de sa simplicité, de l'exactitude de ses résultats, de la netteté des opérations, et parce qu'elle s'applique même quand il n'y a que de très-petites quantités d'arsenic... La sensibilité du procédé de réduction est extraordinairement augmentée si l'on chauffe le mélange dans un courant d'acide carbonique sec. »

Quelle que soit, en analyse, l'autorité de M. Fresenius, je pense que l'on ne doit pas recourir à cette méthode dans les recherches médico-légales. Les raisons en sont multiples :

1° Quelque soin que l'on prenne pour faire le mélange ci-dessus indiqué, le cyanure de potassium sec attire toujours l'humidité, et il faut, pour dessécher la masse, la chauffer assez fortement dans un courant d'acide carbonique, ce qui occasionne toujours, au début, une perte d'arsenic que fait reconnaître l'odeur alliée des gaz qui sortent de l'appareil ;

2° Quand on réduit les sulfures d'arsenic par les alcalins, une portion passe à l'état de sulfarsénite sodique, surtout s'il y a du

(1) Voir, pour les détails de cette méthode, Fresenius, *Traité d'analyse qualitative*, 4<sup>e</sup> édit. française, p. 188.

soufre en excès, et l'arsenic ainsi fixé ne se volatilise plus ;

3° Les traces d'air qui peuvent rester dans l'appareil à dégagement de  $\text{CO}_2$  transforment au rouge une portion d'arsenic en oxyde qui devient invisible ;

4° Le tube de verre où se fait la réduction doit être fortement chauffé, et, grâce au mélange alcalin, il se perce souvent ;

5° Les matières organiques, qui le plus généralement existent à l'état de faible quantité dans le sulfure d'arsenic provenant des recherches légales, se détruisent au rouge et peuvent donner des produits goudronneux qui jettent de l'incertitude sur la nature de l'anneau obtenu, surtout s'il est minime ;

6° Si l'on prend tous les soins nécessaires pour éviter quelques-unes des causes d'erreur précédentes, la marche de l'opération est plus longue et plus pénible que la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh.

Il ne faudrait cependant pas croire que, lorsqu'on a suivi toutes les indications que suggère la théorie, qu'on a détruit entièrement les matières animales et chassé l'excès de soufre du sulfure par les nitrates ou l'acide nitrique, qu'on a lentement desséché le mélange, bien privé d'air tout l'appareil, etc., on recueille tout l'arsenic introduit. Fresenius indique lui-même  $2/10^{\circ}$  de milligramme comme limite de sensibilité, et Otto n'a pas réussi à déceler 1 milligramme. Ces quantités donneraient des anneaux bien visibles dans l'appareil de Marsh.

J'ai fait moi-même les deux expériences suivantes : 100 gr. de foie de mouton ont reçu  $0^{\circ}010$  d'acide arsénieux qu'on y a recherchés par ma méthode ; la liqueur de lavage du charbon a été séparée en deux parts égales ; les précipités de sulfure obtenus dans les deux cas ont été transformés en acide arsénique, et ces deux portions traitées, l'une par la méthode de Fresenius et Babo, l'autre par le procédé de Marsh, j'ai obtenu :

|                                           | POIDS<br>DE L'ANNEAU. |
|-------------------------------------------|-----------------------|
| Méthode de Fresenius et von Balo. . . . . | $0^{\circ}0029$       |
| Méthode de Marsh. . . . .                 | $0^{\circ}00365$      |

Le poids théorique était de  $0^{\circ}00379$ .

En second lieu, j'ai pris  $0^{\circ}005$  d'acide arsénieux en solution titrée que j'ai acidulée ; je l'ai transformé sans pertes en sulfure d'arsenic et réduit avec le plus grand soin au rouge et dans un courant lent d'acide carbonique bien sec et exempt d'air, par la



méthode que je combats ici. J'ai ainsi obtenu un anneau arsenical pesant 0<sup>sr</sup>0022 au lieu de 0<sup>sr</sup>00379 que demandait la théorie. Plus du tiers de l'arsenic avait donc été perdu.

Je pense donc qu'on ne saurait abandonner la méthode de Marsh, non-seulement parce qu'elle est aujourd'hui la seule qui donne des résultats entièrement sûrs quand il s'agit des cas compliqués de l'analyse médico-légale, mais aussi parce qu'elle permet, comme je pense l'avoir démontré dans ce mémoire, de séparer entièrement l'arsenic des matières animales et de le doser avec exactitude.

**Sur les prussiates; par M. Gaston BONG.**

*Emploi du ferrocyanure de potassium en analyse.* — Le ferrocyanure de potassium, par sa facile transformation en ferricyanure sous l'influence du chlore, permet d'effectuer les dosages chlorométriques avec autant d'exactitude et de facilité que l'acide arsénieux. On emploie dans ce but une liqueur normale contenant 37<sup>sr</sup>,765 de prussiate par litre, quantité qui correspond à un litre de chlore; on en prend 10<sup>re</sup> qu'on étend d'eau et qu'on acidule par l'acide chlorhydrique; après avoir coloré la liqueur à l'aide de quelques gouttes d'indigo, on y verse la dissolution chlorée à essayer jusqu'à ce que la couleur bleue du liquide soit remplacée par la couleur brune du ferricyanure de potassium.

Les résultats ainsi obtenus sont nets et concordants; le degré de dilution et d'acidité du liquide n'a sur eux aucune influence. Les dosages, aussi exacts que ceux donnés par l'acide arsénieux, sont d'une exécution plus facile puisque la liqueur normale s'obtient par simple dissolution dans l'eau d'une quantité relativement considérable de matière qu'on peut peser sans balance de précision; ils peuvent être confiés à des enfants, les corps employés étant complètement inoffensifs.

Les dosages de prussiate jaune au moyen d'une liqueur chlorée titrée peuvent se faire de la même façon, c'est-à-dire en se servant aussi de l'indigo pour reconnaître la fin de l'opération, ce qui est bien préférable à l'emploi des touches au perchlorure de fer, usitées ordinairement.

Le prussiate jaune étant un corps neutre peut trouver d'autres applications avantageuses dans les dosages acidimétriques, soit comme réducteur, soit comme précipitant. C'est ainsi qu'on

peut l'employer pour titrer l'alcalinité totale d'une dissolution chlorée telle que l'eau de Javelle. Il suffit d'ajouter un excès de prussiate jaune à cette eau, puis une quantité connue d'acide ; il ne reste plus alors qu'à doser l'excès d'acide comme à l'ordinaire au moyen de la soude caustique ; pour reconnaître la fin de l'opération, on colore préalablement le liquide en bleu de Prusse par l'addition d'une trace de perchlorure de fer ; le bleu vire au brun quand le terme de la saturation est atteint.

Dans d'autres cas, l'emploi du tournesol est impraticable à cause de la couleur de la liqueur ou du précipité qu'il donnerait avec les sels métalliques : il suffit alors de précipiter le métal par le prussiate jaune, pour ramener la question à un simple titrage acidimétrique au tournesol et à la soude caustique. C'est ainsi qu'on peut opérer pour doser l'acidité d'une dissolution de zinc, de cuivre, etc., et par suite, pour doser les oxydes et carbonates correspondants.

*Propriétés oxydantes des ferricyanures.* — Le ferricyanure de potassium est doué de propriétés oxydantes énergiques, surtout en présence des alcalis ; j'ai reconnu que les ferricyanures métalliques proprement dits possédaient un pouvoir oxydant beaucoup plus considérable.

Si l'on admet en effet que ces oxydations soient dues à un dégagement de cyanogène susceptible de décomposer l'eau et de produire de l'oxygène, il doit en même temps se former dans chacun de ces cas, soit de l'acide cyanhydrique, soit du cyanure de potassium, soit enfin un cyanure métallique insoluble ; on conçoit facilement que la précipitation d'un corps passif comme ce dernier soit beaucoup moins apte à entraver les effets d'oxydation du ferricyanure qu'un corps réducteur et soluble comme le cyanure de potassium et surtout comme l'acide cyanhydrique.

On peut mettre la capacité oxydante des ferricyanures métalliques en évidence à l'aide de réducteurs susceptibles d'engendrer des matières colorantes ; tels sont les sels d'aniline : ils sont oxydés à froid en quelques secondes par ces ferricyanures et produisent abondamment du noir d'aniline, de l'émeraaldine, du brun, de l'orange, selon le ferricyanure employé et aussi selon les circonstances dans lesquelles on opère. Un grand excès d'acide ou d'alcali entrave et ralentit beaucoup toutes ces oxydations.

Parmi ces ferricyanures, ce sont les ferricyanures insolubles

tels que ceux de zinc, de cuivre, de mercure, qui possèdent le pouvoir oxydant le plus considérable; ils engendrent le noir d'aniline instantanément, à la température ordinaire. Tous les ferricyanures métalliques produisent du reste le même effet à chaud. En traitant les précipités obtenus successivement par un alcali et un acide, on peut en retirer la matière colorante à l'état de pureté.

Pour observer facilement les effets d'oxydation des ferricyanures sur d'autres corps que l'aniline, j'ai eu recours à un ferricyanure susceptible d'engendrer par sa réduction des produits différemment colorés selon les cas : c'est le ferricyanure de fer au maximum, c'est-à-dire le liquide brun (1) engendré par le mélange de dissolutions de ferricyanure de potassium et d'un sel de sesquioxyde de fer.

Considérons un pareil mélange à la température ordinaire : les réducteurs faibles à froid, tels que le sucre, l'alcool, le glucose ne donnent dans ces circonstances qu'un précipité brun.

Un précipité vert qui possède toutes les propriétés du cyanure vert de Pelouze (2) apparaît rapidement sous l'influence des tissus animaux tels que la soie, la laine, et plus lentement en présence des huiles, des gommés, de la fécule, des acides formique, urique, arsénique.

Les réducteurs plus énergiques, comme l'acide cyanhydrique,

(1) Ce liquide ne possède une couleur verte que s'il contient une impureté réductrice, ou si le sel de fer est à acide organique, ou si ce sel est du perchlorure de fer, auquel cas le liquide se décompose en dégageant du chlore ; dans les autres cas, le mélange fait apparaître une couleur brune intense annonçant la production d'un nouveau composé qu'il faut regarder comme du ferricyanure de fer au maximum, puisque, traité par un alcali, il reproduit uniquement du ferricyanure de potassium et du sesquioxyde de fer.

En abandonnant ce liquide à lui-même, il laisse déposer une poudre brune, soluble dans le sel de Seignette, et qui présente alors simplement les caractères du ferricyanure de potassium et des sels de sesquioxyde de fer ; néanmoins, ce nouveau cyanure ne peut plus être regardé comme du ferricyanure de fer au maximum, car, traité par un alcali, il produit non-seulement du ferricyanure de potassium et de l'oxyde de fer, mais encore du ferrocyanure, en même temps que (chose digne de remarque), il dégage vivement de l'oxygène.

(2) Si l'on veut regarder ce corps comme du ferricyanogène uni à un équivalent de fer au maximum, et deux équivalents de fer au minimum, il faut admettre une composition inverse pour le précipité brun, plus cyanuré que ce cyanure vert et susceptible de l'engendrer par réduction.

le tannin et autres matières astringentes, l'aniline, le ligneux, la peau, engendrent du bleu de Prusse en quelques secondes ; les alcools méthylique et amylique (1), la benzine, la gélatine, le coton produisent un effet semblable, mais qui ne se continue pas, ce qui semblerait indiquer que ces corps n'agissent que par les matières étrangères qu'ils contiennent ; de là un moyen de reconnaître leur pureté.

On conçoit que des corps éminemment réducteurs comme les sulfites, sulfures, précipitent instantanément du bleu de Prusse. Les sulfures insolubles et même naturels tels que les sulfures de fer, de zinc, d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de cuivre, de plomb, agissent avec une énergie comparable à celle des corps précédents ; les métaux comme le fer, l'étain, le plomb, le cuivre, l'aluminium, se comportent d'une façon analogue.

A chaud, toutes ces réductions se font avec une énergie encore plus grande.

J'ajouterai avant de terminer que la facilité avec laquelle se réduit le mélange sous l'influence de la soie et de la laine permet de teindre ces tissus en bleu avec une grande facilité ; on obtient de cette façon une teinte verte qui devient d'un bleu très-beau spontanément sous l'influence des réducteurs. On peut combiner la production du bleu avec celle d'une autre couleur qui exige une oxydation pour se développer, comme le cachou, l'indigo (2).

Le bois, dans les mêmes circonstances, prend instantanément une couleur bleue magnifique.

#### *Du pourpre engendré par l'action des sulfures alcalins sur les*

(1) Je signalerai à ce propos ce fait, que l'alcool amylique impur distillé avec de l'acide sulfurique fumant, puis traité par un courant de chlore, donne une superbe coloration bleue, décomposable par l'eau ou un excès de chlore, tandis que l'alcool amylique pur ne produit rien de semblable.

(2) On peut appliquer ce même procédé à un tissu quelconque, pourvu qu'on le recouvre d'un corps réducteur, tel que le protochlorure d'étain.

Je signalerai encore les modes d'application du bleu de Prusse suivants :

1° Le dissoudre dans un tartrate ou un oxalate, et le précipiter par un acide, ou mieux par un sel d'étain acide. Le sel de Seignette est le dissolvant le plus économique pour cet usage ;

2° Le dissoudre dans un oxalate neutre et le précipiter par un sel de chaux, ce qui évite l'emploi de toute liqueur acide. Il convient de rehausser la couleur du précipité en ajoutant à la dissolution du prussiate d'étain, que j'ai reconnu être soluble dans les oxalates.

*nitroprussiates.* — Ayant étudié il y a quelque temps certaines matières pourpres dérivées du cyanogène, j'ai été conduit à examiner cette autre matière pourpre cyanogénée, si belle, mais si fugace, qui prend naissance par l'action réciproque des nitroprussiates et des sulfures alcalins.

J'ai reconnu que cette matière acquérait une certaine stabilité lorsque, aussitôt produite, on la précipitait par un sel métallique et notamment par un sel de zinc.

On obtient ainsi un précipité rose très-abondant qui, recueilli et séché à la température ordinaire, constitue une laque se conservant bien à froid; néanmoins ce corps pourrait tout au plus servir à la coloration des papiers, bien qu'on puisse l'obtenir à très-bon compte en se servant de la dissolution brute de nitroprussiate, neutralisée et filtrée. A chaud en effet, il est tout à fait instable et ne peut résister à l'action de l'eau bouillante, ce qui rend son application en teinture presque impossible.

*Sur une nouvelle classe de prussiates.* — Si au lieu de traiter le prussiate jaune de potasse par de l'acide azotique, on fait agir sur lui de l'acide chlorique, les réactions se font de la même façon; mais au lieu d'obtenir un nitroprussiate, on se trouve en présence d'un nouveau composé qui s'en rapproche beaucoup par ses propriétés.

Pour obtenir ce corps, on fait un mélange à parties égales de prussiate de potasse et de chlorate de potasse, qu'on imbibe d'eau de façon qu'il en soit recouvert; puis on y projette peu à peu de petites quantités d'acide sulfurique jusqu'à ce que la coloration bleue, qui apparaît à chaque addition, devienne persistante et un peu intense. En chauffant légèrement le mélange, qui d'abord ne change pas d'aspect, il se produit tout à coup un vif dégagement de gaz en même temps que le liquide devient absolument noir et se prend en masse. La matière, traitée par l'eau, neutralisée exactement à froid par le carbonate de soude, portée à l'ébullition et filtrée, donne un liquide extrêmement coloré qui se présente avec une couleur violet pourpre lorsqu'on l'étend d'eau. Ce liquide, évaporé à chaud, abandonne d'abord des cristaux de sulfate de soude, puis se prend en masse; une petite quantité d'eau donne un liquide sirupeux qui, dans le vide, laisse une abondante cristallisation noire assez confuse; le rendement de cette opération est relativement considérable.

Le corps ainsi obtenu est noir à l'état solide ; il se dissout très-facilement dans l'eau en lui communiquant une couleur violette intense ; il est insoluble dans l'alcool presque complètement. Il se conserve très-bien à l'air, soit à l'état solide, soit même en dissolution. Avec les sels métalliques, il donne des précipités vert terne plus ou moins foncés ; les sels de zinc eux-mêmes se comportent de cette façon, ce qui distingue nettement ce nouveau prussiate des ferricyanures. C'est en toutes circonstances un oxydant énergique, surtout en présence des sels métalliques.

L'acide azotique transforme facilement ce corps en nitroprussiate. Les sulfures alcalins font passer tout de suite sa couleur au jaune.

Les conditions dans lesquelles je me trouve actuellement ne m'ont pas permis de faire de ce corps des analyses suffisamment correctes pour en affirmer aujourd'hui la composition : mais, jusqu'à nouvel examen, les résultats que j'ai obtenus me feront regarder ce corps comme le prussiate correspondant aux nitroprussiates (1), et susceptible de les engendrer par substitution du bioxyde d'azote à une partie du cyanogène.

Je rappellerai, pour terminer, que dans cette classe des prussiates, si étendue, le cyanogène peut être remplacé, non-seulement par du bioxyde d'azote ou du soufre, pour donner des composés nombreux (qui, tous, vraisemblablement ne sont pas encore connus), mais encore que ce cyanogène peut être remplacé par des radicaux cyanogénés plus complexes dont j'ai ébauché l'étude dans un mémoire précédent ; je veux parler de ces matières pourpres qui se comportent comme des prussiates dans lesquels le cyanogène serait remplacé par une combinaison de cyanogène avec les éléments de l'eau, matières si remarquables par leurs belles couleurs et leur grande stabilité.

(1) Ce corps serait donc le troisième terme de la série (en équivalents)

$\text{FeCy}^3\text{K}^3$  Prussiate jaune.

$\text{Fe}^3\text{Cy}^6\text{K}^3$  Prussiate rouge.

$\text{Fe}^4\text{Cy}^{10}\text{K}^4$  Prussiate noir,

susceptible d'engendrer les nitroprussiates :

$\text{Fe}^4\text{Cy}^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{K}^4$

et aussi les nitrosulfures si on les rapporte aux deux types suivants :

$\text{Fe}^4\text{S}^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{K}^4 + n\text{KS}$  (nitrosulfures de Roussin).

$\text{Fe}^4\text{S}^8(\text{AzO}^2)^4\text{K}^4 + n\text{KS}$  (nitrosulfures de Porczynski).

**Sur le mouvement gyrotoire que présentent certains sels à la surface de l'eau ; par M. H. LESCAEUR.**

1. Si l'on projette à la surface de l'eau de petits morceaux de camphre, ceux-ci se mettent à tourner avec les mouvements les plus capricieux. Le camphre n'est pas la seule substance douée de cette singulière propriété, et à diverses reprises on l'a signalée dans plusieurs substances grasses et aromatiques. MM. Isidore Pierre et Puchot l'ont retrouvée dans les butyrates et propionates d'argent et de baryte et ont attribué ce phénomène à la forme cristalline des sels et non à leur nature propre.

J'ai rencontré cette propriété dans tous les sels acides appartenant à la série grasse, quelle que soit d'ailleurs leur forme cristalline. Elle existe moins accusée dans quelques sels neutres de la série ; mais il faut remarquer que les formiates et les acétates, que l'eau ne décompose pas, ou décompose à peine, ne présentent pas le moindre mouvement giratoire. Les sels des acides supérieurs au contraire, chez lesquels ce mouvement existe, sont notablement décomposés par l'eau, ainsi qu'il résulte des mesures calorimétriques de M. Berthelot. J'ai donc été conduit à penser que le phénomène qui nous occupe est corrélatif à la mise en liberté d'une certaine quantité d'acides gras et à attribuer cette propriété aux acides gras eux-mêmes.

2. L'acide formique ne présente pas des résultats bien marqués ; mais l'acide acétique et les acides supérieurs montrent le phénomène d'une manière fort nette. Il suffit de déposer à la surface de l'eau un cristal d'acide acétique pour le voir se mettre en mouvement et tourner avec une extrême rapidité. En même temps il se dissout. Le même phénomène se produit à la surface de l'acide acétique étendu ; il n'a plus lieu avec l'acide acétique concentré ; il ne se produit pas non plus à la surface du mercure sec.

Si sur des fragments de liège en repos à la surface de l'eau on vient à déposer une goutte d'acide acétique concentré ou étendu, on voit immédiatement ces corps flottants se mettre à tourner dans tous les sens ; leur activité s'arrête bientôt. On peut la faire renaître en imbibant de nouveau la surface du flotteur avec de l'acide acétique.

Les acides propionique, butyrique et valérique se conduisent de la même manière.

3. Tous les sels acides de la série grasse que j'ai eu l'occasion d'étudier participent sans exception de cette propriété. Projetés à la surface de l'eau, les acétates acides prennent un mouvement de translation variant à chaque instant de vitesse et de direction et d'autant plus vif et persistant, à ce qu'il m'a semblé, que le sel contenait plus d'acide acétique sensible au tournesol et que sa densité était plus faible. Extraordinairement rapides avec les triacétates de potasse et de soude, les mouvements sont encore très-vifs avec les acétates acides d'ammoniaque, de lithine, de thallium, etc. (1). Tous ces sels fondus ou cristallisés, humides ou effleuris, se meuvent très-rapidement à la surface de l'eau qui les dissout. La seule précaution à prendre, pour voir le phénomène avec l'un quelconque d'entre eux, consiste à en déposer très-délicatement un fragment à la surface du liquide. Une fois le cristal immergé, tout mouvement s'arrête.

Les butyrates et valérates acides jouissent de propriétés analogues. Les formiates acides manifestent les mêmes mouvements, mais avec une activité moindre.

Certains sels, qui ne sont pas susceptibles de donner des sels acides, mais qui, comme l'acétate mercurique, l'acétate de magnésie, sont solubles dans les acides concentrés après cristallisation dans ce dissolvant, jouissent du mouvement giratoire ; ils contiennent toujours alors trois ou quatre centièmes d'acide d'interposition.

4. Les formiates neutres et les acétates neutres sont absolument dépourvus de cette propriété. Projetés à la surface de l'eau, ils se dissolvent quelquefois très-rapidement, mais sans le moindre mouvement. Les propionates, butyrates et valérates neutres au contraire offrent d'une manière assez prononcée la propriété giratoire. Les stéarates présentent le même phénomène. Le fait s'explique par la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide pendant l'acte de la dissolution. Cette décomposition par l'eau n'est point d'ailleurs une hypothèse, elle a été constatée par M. Chevreul pour les termes les plus élevés de la série et mesurée par M. Berthelot pour les sels neutres formés par les acides gras volatils.

(1) Outre des biacétates de soude et de potasse parfaitement définis, on obtient des biacétates de lithine et de thallium bien cristallisés.



5. La force épipolique, qui appartient, comme nous le voyons, aux acides gras en liberté, se manifeste avec un grand nombre d'autres substances (alcools gras, huiles, etc). Je l'ai retrouvée chez tous les corps, qui ont la propriété de s'étendre sur l'eau en lame mince et j'ai été conduit par l'expérience à établir une liaison entre les deux phénomènes.

Tout le monde a observé l'instantanéité avec laquelle s'étale une goutte d'huile à la surface de l'eau et les vives colorations que prend quelquefois cette pellicule en se formant. Les acides gras présentent le même phénomène d'une manière d'autant plus fugitive qu'ils se dissolvent plus vite. Mais l'acide acétique lui-même, déposé goutte à goutte sur l'eau, manifeste nettement cette propriété par l'irisation de la surface. A ce mouvement centrifuge ajoutons la dissymétrie de la particule centrale, faisant l'office de foyer d'émission, et nous nous rendrons parfaitement compte des mouvements bizarres qu'elle peut prendre sous l'influence du recul (1).

Il y a lieu de ranger en deux classes les substances douées de la force épipolique.

1° Substances insolubles dans l'eau : une fois l'étalement produit, tout mouvement s'arrête et le mouvement de tout autre corps est suspendu (huiles fixes, corps gras, etc).

2° Substances solubles ou volatiles : La couche superficielle produite instantanément se dissout ou se volatilise avec plus ou moins de rapidité. Le mouvement est continu. La saturation du liquide et de l'atmosphère ambiante fait cesser toute activité (camphre, acide acétique, huiles essentielles).

Quant à la cause première du mouvement, elle se trouve dans l'action réciproque de deux surfaces fluides. *Ce serait un phénomène de capillarité*, ou de tension superficielle des liquides (2).

**Dérivés métalliques de la cyanamide et de la dicyanodiamide ;**  
par M. R. ENGEL.

L'étude que j'ai faite précédemment de la créatine mercurique m'a amené successivement à celle des dérivés métalliques de la cyanamide et de la dicyanodiamide.

(1) Voir à ce sujet une discussion entre Biot et Dutrochet : *Comptes rendus*, t. XII et t. XIV.

(2) Van der Mensbrugghe. *Ann. de Chimie et de Phys.* (4), t. XX, 128.

Je résumerai, dans cette note, mes recherches sur ce sujet.

A) *Dérivés métalliques de la cyanamide.*

1° La cyanamide argentique a pour formule  $\text{CAz}^2\text{Ag}^2$ . Les analyses de Mulder, celles de Beilstein et Geuther ne laissent aucun doute à ce sujet.

2° La cyanamide cuivrique n'a pas été analysée. On l'obtient en traitant une dissolution de cyanamide par un sel de cuivre et ajoutant au mélange un peu de potasse. C'est un corps brun-noirâtre, amorphe.

L'analyse de ce corps peut se faire très-simplement. Il suffit en effet de calciner à l'air un poids donné de la substance, de traiter le résidu par un peu d'acide azotique, de recalciner et de peser l'oxyde de cuivre ainsi obtenu. La seule précaution à prendre est de chauffer très-modérément la substance, au début. En effet, la masse entre brusquement en ignition, lorsqu'on la chauffe et si, à ce moment, la chaleur était trop forte, il pourrait y avoir des pertes par projection.

|             |    |           |              |
|-------------|----|-----------|--------------|
| Résultats : | 1° | 60,52 %/o | } de cuivre. |
|             | 2° | 60,71 %/o |              |

Les composés  $\text{CAz}^2\text{Cu}$  et  $(\text{CAz}^2\text{H})^2\text{Cu}$  exigent respectivement 43, 64 et 61, 35 %/o de cuivre.

La cyanamide cuivrique a donc pour formule  $\text{CAz}^2\text{Cu}$ .

3° La cyanamide plombique a pour formule  $\text{CAz}^2\text{Pb}$  (Drechsel).

4° Cyanamide mercurique. Lorsqu'on traite la cyanamide par du sublimé corrosif, puis par un peu de potasse, on obtient un précipité blanc. J'ai également obtenu la cyanamide mercurique par l'action de l'oxyde de mercure récemment précipité sur une dissolution de cyanamide. Déjà à froid, plus rapidement lorsqu'on élève légèrement la température, la couleur jaune de l'oxyde de mercure disparaît et l'on obtient un précipité blanc de cyanamide mercurique.

Ce fait explique pourquoi, lorsqu'on prépare la cyanamide par le procédé de Volhard, en désulfurant la sulfurée par l'oxyde de mercure, on n'obtient que la moitié environ de la quantité théorique de cyanamide. Voici du reste ce que Volhard lui-même dit à ce sujet : « En reprenant le résidu de l'évaporation (du liquide provenant de la désulfuration de la sulfurée) par l'éther, celui-ci dissout la cyanamide et ne laisse qu'un *faible résidu* de dicyanodiamide. Par évaporation de la solution éthérée, on obtient de la cyanamide complètement pure. Trente grammes de sulfurée ont

donné dans différents essais 8 à 10<sup>gr</sup>, 5 de cyanamide. La quantité théorique est 16 grammes. » Que sont devenus les 6 à 8 grammes de cyanamide qui manquent? La petite quantité de dicyanodiamide formée ne saurait expliquer cette perte que j'attribue à la formation de cyanamide mercurique pendant la désulfuration de la sulfurée. Surtout vers la fin de l'opération, alors que la liqueur renferme beaucoup de cyanamide et peu de sulfurée, cette formation de cyanamide mercurique est très-notable. On peut s'en assurer en lavant le sulfure de mercure provenant de la désulfuration jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace de cyanamide. Si maintenant on soumet ce sulfure de mercure, mis en suspension dans l'eau, à un courant d'hydrogène sulfuré, on constatera de nouveau la présence de cyanamide dans le liquide filtré, la cyanamide mercurique ayant été décomposée par l'hydrogène sulfuré.

La cyanamide mercurique est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. La potasse la précipite de cette dissolution.

Les analyses que j'ai faites de ce composé m'ont donné les résultats suivants :

|                |       |   |             |
|----------------|-------|---|-------------|
| 1 <sup>o</sup> | 81,82 | % | de mercure. |
| 2 <sup>o</sup> | 82,20 |   |             |

Les composés  $(CAz^2H)^2Hg$  et  $CAz^2Hg$  exigent respectivement 70, 92 et 83, 33 % de mercure.

La cyanamide mercurique a donc pour formule  $CAz^2Hg$ .

D'une façon générale, les dérivés métalliques de la cyanamide ont donc pour formule  $CAz^2M^2$ , c'est-à-dire, que les deux hydrogènes de la cyanamide peuvent être remplacés, avec une égale facilité, par des métaux.

Ces faits viennent à l'appui de la formule proposée par Mulder pour la cyanamide  $C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}$  qui serait en réalité de la carbodiamide.

Du reste d'autres raisons, sur lesquelles je ne puis insister ici, militent en faveur de cette manière de voir.

B) *Dérivés métalliques de la dicyanodiamide.* — Je rappellerai, en passant, que la dicyanodiamide et le param sont deux corps identiques ou plutôt sont deux noms qui ont été donnés au même corps. L'un de ces corps ne fond pas à 100°, et ne bout pas à 180°, tandis que l'autre ne fond qu'à 200°. Si cette différence de propriétés existait entre ces deux corps, on ne saurait évidem-

ment les confondre. Cette différence n'existe pas, elle n'a jamais été signalée par les chimistes qui se sont occupés de ces corps; mais elle se trouve dans les ouvrages de chimie.

Dicyanodiamide argentique. La dicyanodiamide argentique a été étudiée par Haag. En traitant la dicyanodiamide par l'azotate d'argent, ce chimiste a obtenu des cristaux soyeux enchevêtrés, très-longs, peu solubles dans l'eau froide. Leur composition est exprimée par la formule  $(C^2Az^4H^4 + AgAzO^3)$ . C'est en décomposant la solution de ces cristaux par un peu d'ammoniaque que Haag a obtenu la dicyanodiamide argentique, à laquelle il assigne la formule  $C^2Az^4H^3Ag$ .

Analyse. Trouvé 57, 6 % d'argent. La formule  $C^2Az^4H^3Ag$  exige 56, 5 % d'argent.

Comme on le voit, Haag a trouvé 1, 1 % d'argent *de plus* que ne l'exige la formule du composé. On en trouve ordinairement un peu moins. Comme je vais le démontrer, la dicyanodiamide argentique n'a pas la formule que lui a donnée Haag. Une seule analyse de ce composé, celle que j'ai donnée plus haut, a été faite par Haag, et depuis, aucun chimiste n'a repris cette analyse. Une erreur quelconque a donc pu se glisser dans le travail de Haag.

Il faut d'abord remarquer que Haag est obligé de décomposer ses cristaux de dicyanodiamide et d'azotate d'argent par très-peu d'ammoniaque. S'il met trop d'ammoniaque, il redissout le précipité qu'il a obtenu. Aussi est-il avantageux de remplacer l'ammoniaque par la potasse ou la baryte qui ne redissolvent pas le précipité.

Voici comment on peut s'assurer, par différentes expériences, qu'il est impossible d'obtenir, par le procédé de Haag, un composé ayant pour formule  $C^2Az^4H^3Ag$ . Les expériences et les analyses que nous donnerons plus loin nous permettront de donner la véritable formule de la dicyanodiamide argentique.

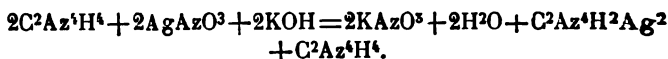
a) Je fais une solution titrée de dicyanodiamide et une solution titrée d'azotate d'argent. Dans un certain nombre de centim. cubes de la solution de dicyanodiamide, je verse de l'azotate d'argent de telle sorte qu'il y ait pour une molécule de dicyanodiamide, une molécule d'azotate d'argent (les liqueurs doivent être assez étendues pour qu'il n'y ait pas précipitation. S'il y avait précipitation, on ajouterait un peu d'eau et l'on élèverait la température à environ 30°); puis je traite le mélange par un peu d'am-

moniaque ou mieux, comme je l'ai dit, par un peu de potasse. J'obtiens ainsi un précipité blanc qui, selon Haag, se serait formé d'après la formule :



Dans la liqueur filtrée, il ne devrait donc plus y avoir de dicyanodiamide. Or, si dans ce liquide, on neutralise par une goutte d'acide acétique l'excès de potasse qu'on a ajouté, on peut constater la présence de dicyanodiamide. De plus, on peut constater qu'on peut verser dans le liquide une quantité d'azotate d'argent égale à celle qu'on y avait déjà versée, sans qu'on obtienne par la potasse de précipité olive d'oxyde d'argent ; il se forme au contraire une nouvelle quantité de dicyanodiamide argentique.

L'interprétation de ces faits est facile. Prenons dans notre formule deux molécules de dicyanodiamide et deux molécules d'azotate d'argent et nous aurons :

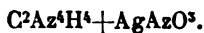


C'est-à-dire qu'il se produit une molécule de dicyanodiamide libre. Pour la précipiter, il faudra encore deux molécules d'azotate d'argent, c'est-à-dire une quantité égale à celle ajoutée en premier lieu.

b) Les mêmes faits s'observent avec une solution des cristaux de la combinaison de dicyanodiamide et d'azotate d'argent.

c) En ajoutant directement deux molécules d'azotate d'argent à une molécule de dicyanodiamide, puis traitant le mélange par un peu de potasse, il se forme un précipité parfaitement blanc et la liqueur filtrée ne contient plus de dicyanodiamide. Mais si l'on dépasse un peu la quantité d'azotate d'argent, la potasse détermine un précipité olivâtre qui indique l'excès d'azotate d'argent.

d) Si on abandonne à lui-même ce dernier mélange, il ne tarde pas à se former une cristallisation du composé



La quantité d'azotate d'argent augmente donc par rapport à la dicyanodiamide dans les eaux-mères. Aussi, dès que la cristallisation a commencé, la potasse détermine dans ces eaux-mères la formation d'un précipité teinté d'olive.

L'analyse directe de la dicyanodiamide argentique m'a donné les résultats suivants :

|    |      |             |
|----|------|-------------|
| 1° | 71,8 | % d'argent. |
| 2° | 70,7 |             |

La formule  $C^2Az^4H^3Ag$  et la formule  $C^2Az^4H^2Ag^2$  exigent respectivement 56, 5 et 72, 48 % d'argent. La formule de la dicyanodiamide est donc bien  $C^2Az^4H^2Ag^2$ .

J'ai été amené à reprendre cette partie du travail de Haag, par suite de l'étude que j'ai faite de la dicyanodiamide mercurique et dont je vais donner les résultats.

Mais auparavant je signalerai encore le fait suivant : Si l'on recueille les eaux-mères d'où s'est précipitée la combinaison de dicyanodiamide et d'azotate d'argent et qu'on y verse la plus légère quantité d'acide azotique, immédiatement une nouvelle et abondante cristallisation a lieu. Il suffit de plonger une baguette, dont on a trempé l'extrémité dans de l'acide azotique, dans 100<sup>cc</sup> de ces eaux-mères, pour qu'une abondante cristallisation ait aussitôt lieu. Le liquide se transforme en une véritable bouillie.

*Dicyanodiamide mercurique.* — On obtient ce composé en traitant la dicyanodiamide par du sublimé corrosif pur, puis ajoutant un peu de potasse au mélange.

C'est un corps blanc, peu soluble dans l'acide acétique étendu, soluble dans l'acide chlorhydrique. La potasse le précipite de sa solution chlorhydrique.

Le sublimé corrosif ne précipite pas directement la dicyanodiamide. Il n'en est plus de même de l'azotate mercurique qui la précipite directement. La précipitation est complète, si l'on a soin de neutraliser l'acide mis en liberté par un peu de carbonate de sodium ; il n'est pas nécessaire d'amener la liqueur à être alcaline. Il y a donc une différence d'action entre le sublimé corrosif et l'azotate mercurique. Cette différence paraît assez générale, l'azotate mercurique précipite l'urée comme l'on sait, tandis que le sublimé ne précipite pas ce corps. La cyanamide est également précipitée directement par l'azotate mercurique et ne l'est pas par le sublimé.

On peut donc s'assurer, par liqueurs titrées, comme pour le dosage de l'urée, qu'il faut une molécule d'azotate mercurique pour précipiter une molécule de dicyanodiamide.

Les analyses directes de la dicyanodiamide mercurique m'ont donné les résultats suivants :

|    |      |               |
|----|------|---------------|
| 1° | 70,7 | % de mercure. |
| 2° | 71,3 |               |

Le composé  $C^2Az^4H^2Hg$  exige 70, 92 % de mercure et le composé  $(C^2Az^4H^3)^2Hg$ , qui correspondrait à la dicyanodiamide argentique de Haag, exigerait 54, 64 % de mercure.

La dicyanodiamide mercurique a donc pour formule



En résumé dans la dicyanodiamide, deux atomes d'hydrogène sont remplacés avec une égale facilité par des métaux. La formule générale de ses dérivés métalliques est  $C^2Az^4H^2M^2$ .

C) *Créatine argentique*. — J'ai montré que la créatine mercurique avait pour formule  $C^4Az^3O^3H^7Hg$ . Je n'ai pu faire l'analyse directe de la créatine argentique à cause de la grande insolubilité de ce composé.

Mais en ajoutant à une même quantité de créatine des quantités successivement croissantes d'une solution titrée d'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité blanc, que la potasse détermine dans ce mélange, ait fait place à un précipité brunâtre, j'ai pu constater qu'il fallait pour une molécule de créatine ajouter deux molécules d'azotate d'argent pour arriver à la limite à laquelle la potasse donne encore un précipité blanc.

La créatine argentique a donc pour formule:



D) *Glycocyamine mercurique et glycocyamine argentique*. — La glycocyamine se comporte comme la créatine avec l'azotate d'argent et la potasse. On obtient, comme avec la créatine, d'abord un précipité, puis une gelée assez consistante pour qu'on puisse retourner le vase.

Ces corps se réduisent très-facilement. Je n'ai pu avoir de données sur leur formule qu'à l'aide de liqueurs titrées. Mais les réactions sont très-nettes. Surtout avec l'argent, la fin de l'opération est facile à saisir.

Les formules de ces composés sont :



Sur la densité de la leucine; par MM. ENGEL et G. VILMAIN.

La densité de la leucine n'a pas été prise. D'après les ouvrages de chimie, la leucine serait plus légère que l'eau, et pourtant toutes les fois que l'on fait cristalliser de la leucine dans l'eau, ce corps se dépose au fond du vase et les eaux-mères ont une densité supérieure à celle de l'eau.

Lorsque l'on projette de la leucine dans de l'eau, elle reste en effet à la surface de ce liquide, mais cela tient aux bulles d'air adhérentes au corps.

Nous avons déterminé la densité de ce corps. Nous nous sommes servi, dans nos premiers essais, d'éther; mais la rapidité avec laquelle ce corps se volatilise nous a fait renoncer à son emploi. Nous avons employé de l'alcool absolu. Après avoir introduit la leucine dans le flacon à densité, nous l'avons soumis au vide de la machine pneumatique pour enlever tout l'air. La quantité de leucine dissoute est insignifiante. Du reste, elle ne saurait influencer sur le résultat que dans le cas où la dissolution se ferait avec contraction, par exemple, et, dans ce cas, l'erreur est absolument négligeable. La moyenne de 4 déterminations concordantes donne pour la densité de la leucine par rapport à l'eau à 18°, le chiffre 1,293.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

---

### CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage volumétrique de l'acide molybdique;  
par M. A. WERNCKE (1).

M. Pisani a proposé de doser l'acide molybdique en le réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique, à l'état de sesquioxyde

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiv, p. 1.



$\text{Mo}^2\text{O}^3$ , et de déterminer ensuite la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour convertir ce dernier de nouveau en acide molybdique. L'auteur a fait une nouvelle étude du procédé de M. Pisani et a surtout cherché si la réduction de l'acide molybdique en sesquioxyde était complète.

L'auteur a remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, parce qu'en présence du premier acide il se dégage du chlore pendant le titrage avec le permanganate. La réduction s'effectue à chaud, dans un petit ballon incliné, à long col, fermé par un bouchon traversé par un tube effilé; on y introduit le molybdate, de l'acide sulfurique étendu, du zinc pur et un morceau de fil de platine. Le liquide se colore successivement en bleu, vert, jaune, rouge-brun et finalement en vert-olive; cette dernière coloration, qui est assez caractéristique, apparaît au bout de 1 à 2 heures, et ne varie plus, même si l'on fait durer la réduction pendant 4 à 5 heures.

La réduction achevée (on n'a pas d'indice certain pour apprécier ce moment), on étend d'eau bouillie et refroidie, et l'on ajoute peu à peu une solution titrée de permanganate de potassium, jusqu'à ce que le liquide soit entièrement décoloré, et qu'une nouvelle addition d'une goutte de permanganate produise une teinte rose.

La réduction de l'acide molybdique en sesquioxyde ne peut être obtenue complètement, de telle sorte que la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder à nouveau la solution réduite est inférieure à la quantité théorique. L'auteur a trouvé, comme moyenne d'un grand nombre d'expériences concordantes, 15,81 % d'oxygène, tandis que la théorie exigerait 16,66 %. L'oxyde de molybdène qui existe dans la liqueur réduite, au lieu d'être le sesquioxyde  $\text{Mo}^2\text{O}^3$ , renfermerait, d'après ce résultat,  $\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$ .

En substituant l'amalgame de sodium au zinc, l'auteur n'est pas arrivé à un meilleur résultat. La méthode donne des chiffres concordants, et il est très-facile de tenir compte dans le calcul de la réduction incomplète de l'acide molybdique.

**Sur le dosage volumétrique de l'acide sulfurique dans les eaux;**  
par M. W. HEMPEL (1).

On prépare une solution d'azotate de baryum contenant, par litre, environ 5 grammes de ce sel, et une solution de chromate

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiv, p. 17.

de potassium équivalente à la première. On ajoute à 100<sup>cc</sup> de l'eau à essayer un volume de la solution barytique suffisant pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique, et l'on détermine, au moyen de la solution de chromate de potassium, l'excès du sel barytique ajoutée en se servant, pour reconnaître la réaction finale, d'une goutte de nitrate d'argent déposée sur une assiette de porcelaine blanche. Dès qu'il y a un excès de chromate, la goutte prend *immédiatement* une coloration rouge-brun ; une coloration qui apparaîtrait après quelque temps serait due à la décomposition, par le nitrate d'argent, du chromate barytique, en suspension dans la liqueur. Les résultats obtenus sont très-satisfaisants.

**Sur le dosage de petites quantités de cobalt dans le nickel ;**  
par M. FLEITMANN (1).

Lorsqu'une liqueur contient sur 100 p. de nickel seulement 1 p. de cobalt, la séparation ne peut plus être effectuée par le nitrite de potassium, à cause de la solubilité encore assez considérable du nitrite double de potassium et de cobalt. L'auteur propose, dans ce cas, de précipiter le cobalt en même temps qu'une certaine quantité de nickel (environ 2 fois le poids du cobalt), en ajoutant à la solution une quantité convenable d'hypochlorite de sodium. Ce sel précipite d'abord le cobalt à l'état de peroxyde brun ; et plus tard le nickel sous la forme de peroxyde noir ; lorsqu'on a précipité environ 2 p. de nickel pour 1 p. de cobalt existant dans la liqueur, on peut être sûr que celle-ci ne renferme plus que des traces de cobalt. Avec un peu d'exercice, il est facile d'atteindre ce but en se basant sur la couleur du précipité. Le dépôt est lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique chaud et précipité par le nitrite potassique, en observant les précautions connues.

**Sur la filtration ; par M. FLEITMANN (2).**

L'auteur fait remarquer qu'un filtre bien appliqué contre l'entonnoir filtre moins vite que le même *filtre double*, et que ce

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiv, p. 76.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiv, p. 77.

dernier laisse passer le liquide moins vite qu'un *filtre triple*. Ce fait, surprenant à première vue, s'explique aisément si l'on considère que pour un filtre simple le liquide qui a traversé la couche interne du papier est forcé de parcourir les couches externes pour pouvoir s'écouler; or plus ces couches externes seront épaisses, plus le passage du liquide sera facile, plus la filtration sera rapide. On augmente l'épaisseur de ces couches en employant un filtre double ou même triple, surtout si l'on se sert pour les filtres extérieurs de papier gros, filtrant rapidement. Pour les filtres à plis la question est toute différente; le filtre simple laissera naturellement passer le liquide plus facilement que le filtre double.

**Sur la séparation de l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic;**  
par M. C. WINKLER (1).

Après un grand nombre d'essais sur les réactions des solutions de perchlorure d'étain et d'antimoine, additionnées d'un excès d'acide tartrique, expériences pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original, l'auteur s'est arrêté à la méthode suivante pour séparer l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic.

Si la matière est un alliage, on la dissout simplement dans un mélange de 4 p. d'acide chlorhydrique, 1 p. d'acide azotique et de 5 p. d'eau et l'on ajoute une quantité suffisante d'acide tartrique, pour que la solution ne se trouble pas par addition d'eau. Si l'on a, au contraire, les trois éléments à l'état de sulfures, ce qui est le cas le plus fréquent, on dissout ceux-ci dans la potasse étendue, on fait passer du chlore dans la solution et l'on ajoute du brome jusqu'à ce que ces métalloïdes se trouvent en excès; finalement on neutralise avec de l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'acide tartrique.

Dans l'un ou l'autre cas on étend la solution à 300 ou 400<sup>cc</sup>, on ajoute une solution de chlorure de calcium, en quantité telle que le carbonate de calcium qu'on peut en précipiter soit environ 15 fois le poids de l'étain existant en solution; on neutralise par le carbonate de potassium, on précipite l'étain par le cyanure de potassium et finalement le chlorure de calcium par un léger excès de carbonate potassique. Dans ces conditions, l'étain se précipite

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 156.

sensiblement seul, tandis que l'arsenic et l'antimoine restent en dissolution. On porte le liquide à l'ébullition pour rendre le précipité de carbonate calcaïque plus dense et celui-ci emprisonne en même temps l'acide stannique gélatineux et permet un lavage facile; lorsque le précipité est déposé, on le lave par décantation trois fois à l'eau bouillante.

Si l'on veut avoir une séparation tout à fait rigoureuse, on dissout le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique et l'on répète la précipitation par le cyanure et le carbonate de potassium. Finalement on jette le précipité sur un filtre, où l'on achève le lavage, on le sèche et on le calcine pour convertir l'acide stannique dans sa modification insoluble. On le traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la chaux; on le recueille sur un petit filtre, on le lave, on le calcine et on le pèse. Les résultats sont très-satisfaisants.

**Sur le dosage de l'acide azotique dans l'eau; par M. F. GRAMP (1).**

L'auteur emploie le dosage basé sur la réduction de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque et sur le dosage de celle-ci au moyen d'une solution d'acide sulfurique titrée. Il a étudié comparativement les procédés qu'on a proposés pour transformer l'acide azotique à l'état d'ammoniaque et il a trouvé que l'amalgame de sodium en présence d'un excès de potasse est le meilleur réducteur dans ce cas. En employant 0<sup>gr</sup>,1 de nitrate de potasse dissous dans 60 grammes d'eau, 40 grammes d'amalgame de sodium et 5 grammes de potasse, il a constaté qu'au bout d'une heure l'acide nitrique est toujours réduit *complètement* à l'état d'ammoniaque; il a trouvé de plus qu'on ne perd pas d'azote et qu'on retrouve, à l'état d'ammoniaque, la *totalité* de l'azote existant dans la solution. Il ne se dégage donc pas de composés azotés volatils (oxydes azoteux ou azotique).

**Sur l'analyse du cinabre; par M. F. GRAMP (2).**

L'auteur propose d'attaquer le cinabre d'après le procédé de Carius, en vase clos, par l'acide azotique d'une densité de 1,4;

(1) *Journal für praktische Chemie*, (2) t. xi, p. 72.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xi, p. 77.

à 120°, l'oxydation est complète au bout de 2 heures environ et on n'a qu'à chasser l'acide azotique, et précipiter le liquide évaporé par le chlorure de baryum avec addition d'acide chlorhydrique. Dans le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, on précipite le mercure par l'acide phosphoreux à l'état de calomel, qu'on pèse.

**Dosage du fer dans les minerais de fer argileux ; par MM. STOCK et Edwin JACK (1).**

Le dosage par liqueur titrée, pratiqué avec la solution chlorhydrique du minerai, donne des résultats erronés en présence des pyrites et des matières organiques. Dans ce cas, il importe de calciner le minerai et de le fondre avec un carbonate alcalin avant de le dissoudre dans l'acide.

**Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates ;  
par M. G. HESSERT (2).**

Persoz a fait connaître en 1861 (3) un procédé de dosage de l'acide carbonique fondé sur la fusion du carbonate avec du bichromate de potassium ; l'acide carbonique dégagé, séché par son passage sur du chlorure de calcium, est reçu dans un appareil à boules rempli de potasse et pesé. L'auteur a effectué par ce procédé quelques dosages, afin d'en apprécier l'exactitude. L'appareil est le même que pour une analyse organique ; mais le tube à combustion n'est que de 25 centimètres de longueur. On place dans le fond du tube du bichromate en gros fragments, puis en poudre, puis le mélange de carbonate et de bichromate. On commence à chauffer la partie antérieure du tube, mis en rapport avec les appareils à condensation. Le dégagement de  $\text{CO}_2$  commence dès que le bichromate commence à fondre. L'opération terminée, on brise la pointe du tube et l'on fait passer un courant d'air dans l'appareil.

Les expériences analytiques citées par l'auteur montrent que le procédé est avantageux. La présence du chlore, du fluor des sulfates, etc., dans le minéral est sans inconvénient. Le procédé

(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 221, 1874.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 136.

(3) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 239.

ne peut évidemment être appliqué en présence d'acides volatils ou de matières charbonneuses.

**Dosage de l'iode dans l'iodure cuivreux; par M. ULEK (1).**

Généralement on détermine la richesse de l'iodure cuivreux du commerce en le distillant avec du chlorure ferrique; mais ce procédé est défectueux. L'auteur ajoute 0<sup>gr</sup> 5 d'iodure cuivreux à 0<sup>gr</sup> 8 environ de zinc en poudre, délayé dans l'eau.

La décomposition est très-rapide et l'iode entre en dissolution en même temps que le cuivre est réduit. On lave le dépôt à l'eau et on ajoute à la liqueur filtrée quelques gouttes de bichromate potassique. On y verse ensuite une solution titrée d'azotate d'argent; le bichromate sert d'indicateur et l'on arrête le titrage aussitôt que le précipité formé est rouge.

Comme l'iodure cuivreux renferme toujours du chlorure de sodium, il faut bien le laver à l'eau et le sécher avant d'en opérer la décomposition par l'analyse.

**Solubilité du carbonate de magnésium dans les borates alcalins; par M. G. WITTSTEIN (2).**

Le précipité formé par le carbonate potassique dans un sel magnésien se dissout peu à peu par l'addition d'une solution de borax saturée à froid. Mais la solution se trouble lorsqu'on la chauffe, pour s'éclaircir de nouveau par le refroidissement.

**Dosage de l'ammoniaque atmosphérique; par M. Th. SCHLÆSING (3).**

La méthode qu'on emploie toujours pour doser l'ammoniaque atmosphérique consiste à faire passer un volume mesuré d'air à travers des appareils d'absorption chargés de fixer l'alcali. La méthode imaginée par l'auteur est fondée sur le même principe, seulement elle permet d'opérer en très-peu de temps sur 30,000 litres d'air, à raison de 4,500 litres par heure.

(1) *Archiv für Pharmacie* (3), t. v, p. 526.

(2) *Archiv für Pharmacie* (3), t. vi, p. 40.

(3) *Comptes rendus*, t. Lxxx, p. 265.

L'appareil qui permet de réaliser cette condition se compose d'une cloche à douille en verre, de 3 litres de capacité, fermée à sa base par un disque de platine exactement emboîté sur ses bords et percé de 300 trous de  $\frac{1}{2}$  millimètre. Elle repose sur trois cales en verre dans un vase à fond plat, un peu plus large et portant une large tubulure chargée d'amener l'air du dehors. L'espace annulaire compris entre le vase et la cloche est fermé au-dessus de la tubulure par un anneau de caoutchouc, auquel est soudé un petit tube muni d'un robinet et communiquant avec un réservoir d'eau. Sous une charge de 3 à 4 mètres, le caoutchouc se gonfle et forme un joint parfait.

On verse 300<sup>cc</sup> d'eau acidulée dans la cloche, dont on fait communiquer la douille avec un aspirateur d'une puissance convenable. L'air arrivant par la tubulure latérale se répand dans l'espace annulaire, passe entre les deux fonds en chassant l'eau devant lui et pénètre dans la cloche par les trous du disque de platine. Le barbotage ainsi produit est tellement énergique que le liquide n'a plus le temps de se réunir en couche au fond de la cloche.

Quand le temps consacré au barbotage est fini, on extrait le liquide et on le distille sur la magnésie pour y doser l'ammoniaque par les procédés ordinaires.

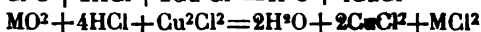
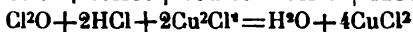
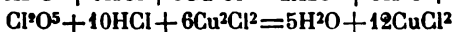
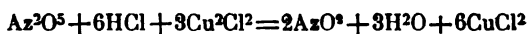
L'aspiration est produite par entraînement de l'air par un jet de vapeur lancé dans un tube et fournie par un générateur en cuivre de 12 litres de capacité. La mesure de l'air aspiré est donnée par la quantité d'eau vaporisée, celle-ci entraînant toujours la même quantité d'air, quantité qu'on détermine expérimentalement.

**Sur une nouvelle méthode de dosage par liqueurs titrées ;**  
par M. F. JEAN (1).

Cette méthode de titrage repose sur les réactions suivantes : Lorsque dans une solution acide de chlorure cuivreux, on ajoute un corps susceptible de dégager du chlore ou de passer à un degré inférieur d'oxydation, il se forme une quantité de chlorure cuivrique équivalente au corps chlorurant ou réduit, quantité facile à déterminer par une solution titrée de chlorure stanneux. Connaissant cette quantité, il est très-simple d'en déduire la quantité de nitrate, chlorate, etc.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 673.

Les diverses réactions peuvent en effet être représentées par les équations suivantes :



**Dosage de l'acide borique; par M. A. DITTE (1).**

La méthode de l'auteur est liée à celle qui lui a permis de préparer des borates cristallisés par voie sèche (2).

Si l'acide borique est dissous, on neutralise l'acide libre, s'il y en a, par un peu d'ammoniaque, puis on ajoute à la liqueur du chlorure de calcium en solution saturée. Tout l'acide borique est séparé sous forme d'un précipité gélatineux, soluble dans un excès de chlorure de calcium, surtout à chaud. On peut alors évaporer le tout dans un creuset de platine sans qu'il y ait perte d'acide borique. La matière étant sèche, on introduit dans le creuset un mélange à équivalents égaux de chlorures de sodium et de potassium; on ferme le creuset et on chauffe progressivement jusqu'à fondre le mélange. Le borate de chaux, moins fusible, se réunit au fond du creuset en une masse spongieuse et se dissout en partie dans le mélange salin.

Si on maintient le fond du creuset à une température plus élevée que la partie supérieure, le borate dissous vient cristalliser à la surface du liquide, sous forme d'un anneau. Peu à peu tout le borate est transporté dans cet anneau.

Les cristaux ainsi obtenus ont exactement pour composition  $\text{Bo}^2\text{O}^3.\text{CaO}$ ; ils sont insolubles dans l'eau; une solution concentrée de chlorures alcalins n'en dissout qu'une très-faible quantité à chaud. On reprend donc toute la masse par l'eau froide; les cristaux restent, y compris ceux qui se trouvaient encore disséminés dans la masse des chlorures; on les lave sur un filtre, on les sèche et les pèse.

Pour réussir dans ce dosage, il faut éviter soigneusement de fondre le borate amorphe qui occupe le fond du creuset; en outre,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 490 et 561.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 270.



la température du mélange des chlorures doit être à peine celle nécessaire pour le fondre, sans quoi l'anneau de borate fond lui-même et retombe au fond du creuset. On est guidé dans cette opération par l'apparition de vapeurs de chlorures; quand cela a lieu, c'est un indice que la température est trop élevée. L'auteur se sert d'une lampe à gaz alimentée par un soufflet ou par une trompe soufflante.

Si le borate n'est pas soluble et renferme d'autres bases que les alcalis, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et on sépare les bases par les procédés ordinaires, en ayant soin de ne pas laisser de carbonates alcalins dans la solution avant l'addition du chlorure de calcium, puis l'on continue comme ci-dessus.

Si le borate renferme de la silice, on opère encore de même; seulement après le refroidissement, on détache l'anneau, on fond de nouveau ce qui reste dans le creuset, de manière à faire cristalliser le peu de borate qui reste, puis l'on chauffe aussi fort que possible de manière à fritter et à agglomérer le silicate. Cela fait, on traite par l'eau froide l'anneau et la masse refroidie. Tout l'acide borique est à l'état de borate de chaux cristallisé, mélangé au silicate qui est en petits grains à demi fondus. On pèse le tout après dessiccation.

On traite ensuite le mélange par l'acide nitrique et l'on évapore à sec; en reprenant par le nitrate d'ammoniaque, on enlève complètement la chaux, qu'on peut doser. On pèse la silice après lavage et calcination.

Dans le cas de la présence du fluor, on obtient de même un mélange de fluorure de calcium et de borate; on pèse le tout, on le traite par le nitrate d'ammoniaque qui laisse le fluorure de calcium intact, on le pèse et on en retranche le poids du poids total.

**Dosage de la glycérine et de l'acide succinique dans le vin;**  
par M. J. MACAGNO (1).

On fait digérer un litre de vin avec de l'hydrate plombique récemment précipité et l'on évapore le tout au bain-marie. On reprend le résidu par l'alcool absolu et on traite la solution alcoolique par un courant de  $\text{CO}_2$ ; on filtre pour séparer le carbonate de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 257. — Corresp. italienne.

plomb, puis l'on évapore ; on obtient ainsi la glycérine presque pure.

Les sels de plomb, épuisés par l'alcool, sont traités à l'ébullition par une solution aqueuse, au dixième, d'azotate d'ammonium ; on enlève le plomb à la liqueur filtrée par  $\text{H}^2\text{S}$ , on chasse l'excès de ce gaz, on neutralise par l'ammoniaque et on précipite par le chlorure ferrique. Le précipité est du succinate de fer ; on le calcine et du poids d'oxyde de fer restant, on déduit celui de l'acide succinique.

L'auteur a trouvé ainsi, dans différents vins, de 5 à 6 millièmes de glycérine et de 1 à 2 millièmes d'acide succinique. Ces proportions augmentent en général avec la richesse alcoolique du vin.

## CHIMIE ORGANIQUE.

### Sur quelques nouvelles combinaisons de la sulfurée ;

par M. A. CLAUS (1).

Les recherches suivantes ont été faites par l'auteur en commun avec M. Hermes. Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant quelque temps, molécules égales de sulfurée et d'iodure d'éthyle en présence de l'alcool et qu'on évapore ensuite la solution, il reste un liquide épais, qui se prend peu à peu en une masse cristalline, renfermant  $\text{CH}^4\text{Az}^2\text{S.C}^2\text{H}^5\text{I}$ . Ce composé est très-peu stable et se décompose déjà par l'évaporation de sa solution alcoolique ; l'eau bouillante l'altère encore plus promptement et il se développe une odeur désagréable, rappelant le sulfocyanate d'éthyle.

Par l'action de 2 mol. de sulfurée sur 1 mol. d'iodure d'éthyle, ou lorsqu'on chauffe l'urée sulfurée pendant peu de temps seulement avec un excès d'iodure d'éthyle, on obtient la combinaison



cristallisant en belles aiguilles incolores, beaucoup plus stables que le composé décrit plus haut. L'alcool ne l'altère pas, l'eau bouillante ne le décompose qu'après une ébullition prolongée ; la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 41.

potasse chaude le détruit immédiatement et dégage une odeur désagréable de corps sulfurés.

La sulfurée s'unit aussi directement au chlorure d'acétyle et engendre un corps cristallisé, très-instable, qui se décompose déjà vers 40° en dégageant du gaz chlorhydrique.



L'alcool tiède le dissout sans altération, et le dépose de nouveau en cristaux, lorsqu'on évapore la solution à basse température.

Lorsqu'on broie la sulfurée avec l'acide monochloracétique, dans le rapport moléculaire, la masse devient sirupeuse, mais bientôt on observe une élévation de température et le tout se transforme en une poudre jaunâtre. On chauffe ensuite pendant quelque temps au bain-marie pour achever la réaction, et l'on reprend par l'eau bouillante, qui laisse insoluble une petite quantité d'un corps jaune (persulfocyanogène) : la solution abandonnée par le refroidissement de beaux cristaux tabulaires, blancs, renfermant



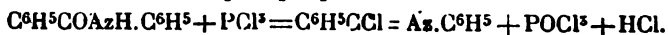
Ce produit d'addition possède une réaction franchement acide et peut former des sels ; ceux-ci sont très-instables et engendrent facilement un composé *exempt de chlore*, cristallisant en magnifiques aiguilles soyeuses ; l'étude de cette réaction n'est pas encore achevée.

M. Claus admet que le soufre joue le rôle d'un élément tétraatomique dans ces singuliers produits d'addition de la sulfurée.

**Action de  $\text{PCl}^5$  sur les amides substituées des acides mono-atomiques ; par MM. O. WALLACH et Heinrich. HOFFMANN (1).**

Les auteurs ont répété les expériences de Gerhardt (2) relatives à l'action de  $\text{PCl}^5$  sur la benzanilide, et en confirment les principaux résultats.

Si l'on distille dans le vide l'oxychlorure formé dans la réaction, il reste une masse cristalline blanche qui représente l'amidochlorure de la benzanilide presque pur :



C'est un corps d'une stabilité remarquable. Il fond à 39-40° et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 313.

(2) *Annales de chimie et de physique* (3<sup>e</sup>, t. LIII, p. 307.

distille sans décomposition vers 310°. Ses dissolvants anhydres (pétrole, benzine) l'abandonnent en belles lames transparentes. L'eau et l'alcool le convertissent en benzanilide. L'action de l'aniline donne naissance à une anilide, déjà observée par Gerhard et renfermant  $\text{C}^6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}_5 \\ \text{Az.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Elle forme de petites aiguilles fusibles à 144° assez altérables et est identique avec la benzyle-diphényldiamine de M. Hofmann, ainsi que l'a déjà constaté ce savant (*Voir* t. VI, p. 165).

L'acétanilide conduit de même, comme l'a fait voir M. Lippmann, à l'éthényle-diphényldiamine  $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}_5 \\ \text{Az.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Les auteurs terminent par des considérations théoriques pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

**Action de l'acide chlorosulfurique sur les alcools;**  
par H. Marjan ORLOWSKY (1).

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte le chlorure  $\text{SO}^2(\text{OH})\text{C}$  sur de l'alcool, il se manifeste une réaction énergique; le produit privé de  $\text{HCl}$  par distillation au bain-marie est neutre, soluble dans l'eau et décomposable au-dessus de 100°. Sa composition est  $\text{SO}^2(\text{OC}^2\text{H}_5)^2$ , mais il est complètement différent du sulfate d'éthyle ordinaire. L'alcool le dissout sans altération, mais l'eau le transforme en acide éthylsulfurique; ce dernier a été caractérisé par les sels de baryum et de potassium. Il est peu soluble dans l'éther et la benzine. L'auteur envisage ce produit comme le véritable éther de l'acide sulfurique; celui de Wetherill (par  $\text{SO}^3$  et éther ordinaire) est peut-être l'éther de l'acide iséthionique, opinion déjà émise par M. Kekulé.

Le phénol traité par  $\text{SO}^3\text{HCl}$  donne de même un composé ayant pour formule  $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  et que l'auteur regarde comme le véritable sulfate de phényle. C'est un liquide épais, plus ou moins coloré, décomposable par l'eau avec formation d'acide phénylsulfurique dont le sel de potassium  $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ , en aiguilles brillantes et le sel de baryum, en aiguilles feutrées blanches, ont été analysés. Cet acide doit représenter le véritable acide phénylsulfo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 332.

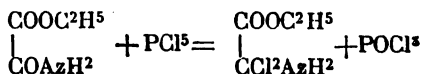
rique correspondant à l'acide éthylsulfurique. Les autres acides de même composition représentent, comme l'a montré M. Kekulé, des acides phénol- ou oxyphénylsulfureux (t. VIII, p. 199).

**Action du pentachlorure de phosphore sur les amides;**  
par M. O. WALLACH (1).

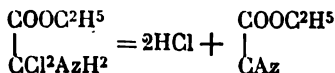
L'auteur a obtenu par cette action une nouvelle série de composés (t. XXII, p. 183). Il a cherché à approfondir la série des réactions qui s'effectuent et à en tirer des conséquences générales.

*Oxaméthane et pentachlorure de phosphore.* — Cette réaction déjà réalisée par M. L. Henry donne naissance finalement au cyano-carbonate d'éthyle (t. XIX, p. 211); l'action est donc la même que celle de  $P^3O^5$  (t. XVIII, p. 493). L'auteur a cherché à isoler les termes intermédiaires de la réaction. Le produit immédiat de la réaction est un liquide limpide qui fournit des cristaux par le refroidissement à 0°. On les sépare facilement de l'oxychlorure de phosphore, qui forme la partie liquide, en étendant le produit du double de son volume de pétrole, qui dissout l'oxychlorure et précipite la combinaison solide. On lave celle-ci au pétrole, on la sèche sur une plaque de porcelaine dégourdie et finalement dans un dessiccateur en présence de soude.

Le corps ainsi préparé forme des aiguilles dures et blanches, extrêmement déliquescentes et réagissant énergiquement sur l'eau en régénérant l'oxaméthane. Les réactions et l'analyse de ce composé montrent qu'il constitue l'*éther dichloramidacétique* ou (glycocollique), formé d'après l'équation :



Il perd peu à peu du chlore en présence de la soude et dégage de l'acide chlorhydrique lorsqu'on le fond. On peut le faire cristalliser dans la benzine ou le chloroforme. Si on le chauffe, il se dédouble en acide chlorhydrique et cyanoxycarbonate d'éthyle qui distille :



50 grammes d'oxaméthane ont fourni ainsi 20 grammes de cya-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 299.

noxycarbonate d'éthyle qui peut donc facilement être préparée par ce procédé.

Si, dans la préparation précédente, on chauffe un peu trop fort, le composé bichloré perd  $\text{HCl}$  et l'on obtient un produit qui peut être représenté par la formule  $\text{COOC}^2\text{H}^5\text{-CCl} = \text{AzH}$ . Ce composé se forme très-probablement avant la production d'éther cyanoxy-carbonique. Il y a donc dans l'action de  $\text{PCl}^3$  sur l'oxaméthane, et d'une manière plus générale, sur les amides, formation successive de *chlorure d'amide* et de *chlorure d'imide*.



Le pétrole qui a servi à précipiter le bichloroglycocollate d'éthyle laisse déposer par l'évaporation lente de longs prismes transparents, fusibles à  $128\text{-}130^\circ$ , solubles dans l'eau et dans les acides, ainsi que dans les alcalis, l'éther, la benzine, le chloroforme, très-peu dans le pétrole. Ces cristaux ne peuvent pas être un produit immédiat de la réaction, sans quoi le pétrole les eût précipités avec les autres cristaux. En réalité, ils résultent de l'action de l'humidité sur la solution pétrolique, car ils ne se forment pas à l'abri complet de l'humidité; immédiatement au contraire par l'addition de quelques gouttes d'eau. Leur composition est représentée par la formule  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3\text{Cl}^4\text{AzP}$ . Chauffés au-delà de leur point de fusion, ils se dédoublent en donnant du cyanoxycarbonate d'éthyle :



Leur formation résulte sans doute d'une action de  $\text{POCl}^3$  sur le bichloramidacétate d'éthyle, par substitution de  $\text{POCl}^3$  à un atome d'hydrogène du groupe  $\text{AzH}^2$ . L'aniline réagit énergiquement sur ce composé phosphoré en donnant un corps peu soluble dans l'eau bouillante et sublimable en aiguilles blanches.

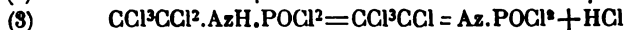
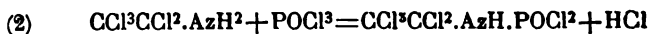
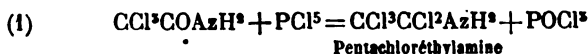
*Acétamide et  $\text{PCl}^3$ .* — Cette action a déjà été étudiée par Hencke (1) qui a obtenu un produit qu'il a envisagé comme une combinaison d'acétonitrile et de  $\text{PCl}^3$ . L'auteur ne confirme pas cette manière de voir. Les deux corps ne réagissent pas à froid, car il se forme aux surfaces de contact un corps blanc, empêchant la réaction, qui est du chlorhydrate d'acétamide. Si l'on chauffe pendant longtemps et qu'on distille ensuite, on obtient un liquide qui se comporte comme un mélange d'acétonitrile, de  $\text{PCl}^3$  et de  $\text{POCl}^3$ ; le résidu forme une masse visqueuse brune. L'auteur poursuit l'étude de cette réaction.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 273.

*Trichloracétamide et PCl<sup>5</sup>.* — Cette réaction a été tentée en raison de la saturation de la trichloracétamide en chlore et de son incapacité, par conséquent de se prêter à une substitution du chlore dans le cas où le perchlorure agirait comme  $\text{PCl}^3 + \text{Cl}^2$ .

La réaction est énergique; il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et du chlore libre, mais en très-faible quantité. La réaction terminée, le produit se prend en une masse cristalline qui est lavée avec du pétrole léger pour enlever l'oxychlorure et le trichlorure de phosphore. La combinaison obtenue a pour formule  $\text{C}^3\text{Cl}^6\text{OAzP}$ .

Si l'on désigne le reste  $\text{POCl}^2$  sous le nom de *chlorophosphoryle*, cette combinaison peut être envisagée comme de la *chlorophosphoryle-tétrachloréthylidénimide*  $\text{CCl}^3\text{CCl}^2 = \text{Az}.\text{POCl}^2$ . Sa formation s'explique par les équations :



Cette combinaison distille à 255-259° et se prend dans le récipient en une masse cristalline blanche fusible à 70-80°. Ses vapeurs sont très-irritantes. Elle s'altère rapidement. Lorsqu'on la fait cristalliser dans la benzine, etc., le produit qui se dépose est moins riche en chlore, fusible vers 150° et distillant à une température plus basse. Une portion du produit ainsi modifiée bout à 83-84° et constitue évidemment le *trichloracétonitrile*.

*Benzamide et PCl<sup>5</sup>.* — D'après Gerhardt (1), il se forme ainsi successivement les chlorures  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CCl}^2.\text{AzH}^2$  et  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CCl}.\text{AzH}$ . Hencke (*loc. cit.*) n'a obtenu que du benzonitrile.

L'auteur a obtenu des produits analogues à ceux signalés par Gerhardt, renfermant du chlore. Ces composés phosphorés sont évidemment analogues à ceux que fournissent l'oxaméthane et la trichloracétamide. La difficulté de les purifier n'a pas permis d'en obtenir des analyses concordantes.

En résumé le perchlorure de phosphore n'agit pas d'une manière immédiate sur les amides, à la manière de  $\text{P}^2\text{O}^5$ , comme déshydratant, mais il donne naissance à des chlorures d'amides ou d'imides ou à leurs dérivés chlorophosphorés, par substitution de  $\text{POCl}^2$ .

(1) *Traité de chimie organique*, t. iv, p. 762.

**Action du cyanure de potassium sur quelques combinaisons halogénées organiques ; par M. A. CLAUS (1).**

L'auteur a étudié en commun avec un de ses élèves, M. Hœrmann, l'action du cyanure de potassium sur quelques combinaisons chlorées organiques. Le propylène chloré ou le méthylchloracétol  $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$ , traité par le cyanure de potassium ne fournit pas trace d'un cyanure organique, mais donne de l'allylène et du gaz carbonique ; quoique les auteurs aient beaucoup varié les conditions de leurs expériences, ils n'ont pu obtenir un résultat plus favorable.

L'acide et l'éther trichlorocrotoniques ne sont pas davantage aptes à échanger leurs atomes de chlore contre des groupes de cyanogène, et fournissent du gaz carbonique et un mélange d'hydrocarbures dont l'étude n'est pas encore achevée.

**Sur l'action des anhydrides d'acides sur la guanidine ; par M. D. Mc. CREATH (2).**

En chauffant le carbonate de guanidine avec l'anhydride benzoïque à  $100^\circ$ , on obtient une dibenzoylurée identique avec le corps que E. Schmidt a préparé par l'action du chlorure de carbonyle sur la benzamide. (Voy. t. XVII, p. 401).



Le produit de la réaction, repris par l'eau, laisse la dibenzoylurée à l'état insoluble ; on purifie celle-ci par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Cette urée composée est en belles aiguilles fusibles à  $210^\circ$  ; par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en ammoniaque et acide benzoïque. L'auteur étudie dans ce moment l'action d'autres anhydrides d'acides sur la guanidine.

**Préparation de l'acide sulfovinique et des sulfovinates par M. T.-L. PHIPSON (3).**

On mêle, sans précautions spéciales, volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool, puis on maintient le mélange pendant 8 à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 101.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1739.

(3) *Chemical News*, t. XXX, p. 221, 1874.



10 heures vers 100°. On le laisse refroidir et on le verse par très-petites portions dans 20 fois son volume d'eau froide. C'est cette solution qu'on sature par la chaux en léger excès ; on filtre ; on chauffe au bain-marie avec un peu de carbonate de chaux pendant une demi-heure ; on évapore au-dessous de 100° jusqu'à cristallisation, puis on abandonne la capsule dans un endroit sec.

**Sur la méthode de Grove pour préparer les chlorures alcooliques ;**  
par M. C. SCHORLENNER (1).

En faisant passer de l'acide chlorhydrique dans le mélange bouillant d'alcool heptylique et de chlorure de zinc, on obtient un mélange d'heptylène avec les chlorures primaire et secondaire. L'alcool amylique donne par un traitement analogue des chlorures primaire et secondaire et de l'éther diamylique. Il y a ici une double action de l'acide chlorhydrique : 1° sur l'alcool, 2° sur le carbure éthylénique naissant.

**Sur le méthyle-hexyle-carbinol ;** par M. C. SCHORLENNER (2).

Cet alcool, obtenu avec l'huile de ricin, devrait donner l'acide caproïque normal par oxydation. Il bouillait de 177° à 178° ; l'acide dérivé bout à 204°-206°. Les sels de baryum, de calcium sont identiques avec les caproates de MM. Lieben et Rossi. Il est à remarquer que l'hydrure d'octyle dérivé du méthyle-hexyle-carbinol, ne donne pas trace d'acide acétique par oxydation, différant ainsi des autres hydrures normaux.

M. Neison fait remarquer à la Société chimique de Londres que l'alcool en question ne bout à 177°-178° que lorsqu'il renferme des traces d'acétone. Distillé plusieurs fois sur la soude caustique il passe à 182°-183°.

M. Schorlemmer, en distillant plusieurs fois de l'alcool sur de la potasse, puis sur du sodium, n'a réussi à élever le point d'ébullition qu'à 179°,5 ( $H=756$ ).

(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 291, 1874.

(2) *Chemical News*, t. xxx, p. 224, 1874.

**Sur l'acide pyrotartrique ; par M. A. CLAUS (1).**

L'acide pyrotartrique préparé avec l'acide tartrique, ou celui obtenu en traitant l'iodure d'allyle par le cyanure de potassium et ensuite par la potasse, se convertit en anhydride lorsqu'on le porte rapidement à la température de  $250^{\circ}$ , tandis que l'acide éthylmalonique isomère avec l'acide pyrotartrique se dédouble par la chaleur (vers  $160^{\circ}$ ) en acide butyrique et en anhydride carbonique. Les deux acides ne se comportent cependant pas d'une manière aussi différente qu'on l'avait cru jusqu'ici, car l'auteur a observé que l'acide pyrotartrique, chauffé pendant longtemps à une température de  $200-210^{\circ}$ , se dédouble lentement en acide butyrique et anhydride carbonique. Cette décomposition n'est jamais complète, une partie de l'acide pyrotartrique se changeant en anhydride et d'autre part elle a lieu à une température plus élevée que pour l'acide éthylmalonique.

**Sur l'action de la lumière sur la saccharose ;**

par M. U. KREUSLER (2).

M. Raoult avait avancé que le sucre de canne, en solution dans l'eau et placé à l'abri de l'air, subit sous l'influence des rayons solaires une inversion partielle ; l'auteur a répété les expériences de M. Raoult en opérant sur des solutions de saccharose dont la concentration variait de 5 à 20 %, mais il est arrivé à un résultat absolument contraire. Si l'on a soin de chasser complètement l'air des tubes par l'ébullition de la solution sucrée, la saccharose se conserve intacte, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité ; même après 11 mois l'auteur n'a pu trouver trace de sucre interverti.

Le phénomène est tout autre si on laisse de petites quantités d'air dans les tubes ; le liquide se trouble à la suite du développement de champignons et contient alors du sucre interverti. Il paraît que dans ce cas la lumière solaire accélère l'inversion du sucre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 100.

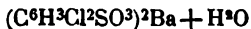
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 93.

**Sur les dichlorobenzines; par MM. F. REILSTEIN  
et KURBATOW (1).**

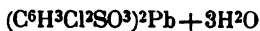
Les auteurs (avaient annoncé dans une note précédente t. XXIV, p. 79) que, dans l'action du chlore sur la benzine, il se forme, indépendamment de la para-dichlorobenzine fusible à 53, une petite quantité d'ortho-dichlorobenzine. Ils confirment aujourd'hui ce fait, et ils ont trouvé un procédé pour débarrasser cette dernière complètement de para-dichlorobenzine. L'acide sulfurique fumant n'agit sur celle-ci qu'à 230° et seulement d'une manière très-incomplète, tandis que ce même acide dissout l'ortho-dichlorobenzine facilement à une température modérée, en le convertissant en acide ortho-dichlorophényle-sulfureux  $C^6H^3Cl^2.SO^3H$ . En dissolvant donc à une douce chaleur dans l'acide sulfurique fumant la dichlorobenzine liquide, telle qu'on l'obtient à côté de la paradichlorobenzine dans l'action du chlore sur la benzine, l'ortho-dichlorobenzine entrera presque exclusivement en combinaison, et en ajoutant ensuite de l'eau, on précipitera la para-dichlorobenzine non combinée. On élimine l'excès d'acide sulfurique au moyen de la baryte et l'on distille l'acide ortho-dichlorophénylsulfureux au bain d'huile : l'ortho-dichlorobenzine ainsi régénérée distille entièrement à 179° et est identique en tout point avec l'ortho-dichlorobenzine préparée avec l'ortho-chlorophénol. Elle fournit un dérivé mononitré fusible à 43°.

*Méta-dichlorobenzine.* On la prépare en partant de la dichlorobenzine ordinaire, transformant celle-ci successivement en  $\beta$  nitraniline, méta-chlorobenzine, méta-chloraniline, méta-chlorophénol, et enfin ce dernier en méta-dichlorobenzine.

Elle bout à 172° et possède à 0° la densité 1,307. L'acide sulfo-conjugué  $\alpha$  correspondant forme un *sel de baryum*.



en courtes aiguilles épaisses, qui perdent leur eau à 185°; 100 p. d'eau à 14.8 dissolvent 2,65 p. du sel anhydre. Le *métadichlorophénylsulfite* de plomb



est en courtes aiguilles brillantes, qui perdent dans l'air sec  $2H^2O$  et le troisième seulement à 180°; il est beaucoup plus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1759.

soluble dans l'eau que le sel de l'acide ortho. Le *Sel de calcium*  
 $(C^6H^3Cl^2.SO^2)^2Ca + 2H^2O$

forme des aiguilles brillantes, très-solubles dans l'eau, ne perdant pas d'eau dans l'air sec.

Lorsqu'on dissout la métadichlorobenzine dans l'acide nitrique d'une densité de 1,52, il ne se forme qu'un seul dérivé nitré  $C^6H^3Cl^2(AzO^2)$ , cristallisant dans l'alcool en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 33°.

On peut préparer la même métadichlorobenzine par le procédé suivant, plus simple que celui indiqué plus haut : on dissout, à l'aide de la chaleur, 100 grammes d'acétanilide dans un mélange de 525 cc. d'acide acétique glacial et de 350 cc. d'eau, et l'on fait passer la quantité de chlore calculée pour convertir l'acétanilide en dérivé dichloré (ce mode opératoire est plus avantageux que celui indiqué par Griess, qui fait agir le chlore sur l'acétanilide en suspension dans l'eau). L'acétanilide dichlorée impure est saponifiée par un alcali, et la dichloraniline est purifiée d'après la méthode de Griess. Cette substance  $C^6H^3Cl^2AzH^2$  fond à 63° et bout à 245° (toute la colonne mercurielle dans la vapeur); elle cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles soyeuses. La dichloraniline, traitée par l'alcool saturé de gaz nitreux, fournit la métadichlorobenzine, identique avec celle décrite plus haut.

Les auteurs décrivent dans la présente note un dernier composé, une chloronitraniline  $C^6H^3Cl(AzO^2)(AzH^2)$ . On convertit la parachloraniline solide, par le chlorure d'acétyle, en parachloracétanilide, cristallisant en aiguilles longues et épaisses, fusibles à 172°5; on dissout celle-ci dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et l'on saponifie à l'ébullition par le carbonate de sodium. La chloronitraniline, ainsi obtenue, cristallise dans la ligroïne en aiguilles orangées, aplaties, fusibles à 115°, très-solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, peu solubles à froid dans le sulfure de carbone et dans la ligroïne. L'eau la précipite de sa solution dans l'acide chlorhydrique.

La même chloronitraniline prend naissance lorsqu'on chauffe la paradichlorobenzine nitrée  $C^6H^3Cl^2(AzO^2)$  fusible à 54°5, avec de l'ammoniaque alcoolique à 210-220°.



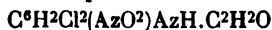
L'alcool saturé de gaz nitreux transforme cette chloronitraniline en métachloronitrobenzine  $C^6H^4Cl(AzO^2)$ , fusible à 46° et distillant à 233° (toute la colonne mercurielle dans la vapeur).

Faits pour servir à l'histoire de la métadichlorobenzine et de ses dérivés ; par M. O.-N. WITT (1).

Körner a décrit une dichloronitrobenzine, fusible à 65°4, obtenue en partant de la paranitraniline dichlorée, qui, théoriquement, devrait être identique avec la dichloronitrobenzine que l'auteur a préparée récemment, et pour laquelle il avait trouvé le point de fusion 47°5-48°. Cette différence dans les points de fusion a engagé l'auteur à reprendre les expériences de Körner et à préparer d'abord la paranitraniline dichlorée à l'état de pureté, à quoi M. Körner n'était pas arrivé. L'auteur dissout la paranitraniline dans un grand excès d'acide chlorhydrique, refroidit fortement et ajoute de l'eau de chlore, tant qu'il se sépare un précipité jaune citron. Cette méthode, qui fournit facilement le dérivé dichloré, n'est pas applicable lorsqu'il s'agit de préparer une quantité un peu notable de ce corps. Dans ce cas, on suit le procédé suivant : l'acétanilide est convertie, par portions de 6 grammes, en nitracétanilide au moyen de l'acide nitrique (20 grammes d'une densité de 1,465) ; cette dernière est bien lavée, comprimée et saponifiée à l'ébullition par une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute de l'eau jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler et l'on abandonne au refroidissement. Les matières résineuses se déposent et la solution surnageante contient du chlorhydrate de paranitraniline pur. On additionne le liquide de son volume d'acide chlorhydrique concentré et on ajoute une solution saturée à froid de chlorate de potassium, jusqu'à ce que la coloration brune qui s'était développée d'abord ait disparu, et qu'il se soit formé un précipité jaune citron.

On verse le tout dans l'eau, on lave le dépôt et on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'acide acétique (2).

La dichloroparanitraniline (1.2.6.4) est en fines aiguilles enchevêtrées, de couleur jaune ; elle fond à 188°. Le chlorure d'acétyle la convertit en dichloroparanitracétanilide



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 143.

(2) Par un procédé analogue, on peut convertir l'acétanilide en dérivé dichloré ; on n'a qu'à dissoudre l'acétanilide dans l'acide acétique chaud, à ajouter de l'acide chlorhydrique et enfin du chlorate de potassium en solution.

qui constitue de grandes aiguilles ou des prismes groupés en étoiles, fusibles à 240°.

Lorsqu'on traite la dichloroparanitraniline par l'acool saturé de gaz nitreux, elle fournit la *dichloronitrobenzine* (1.3.5), qui fond au point indiqué par Körner. Une étude comparative de ce corps avec la dichloronitrobenzine décrite par l'auteur a montré que ces deux composés sont identiques, et que le point de fusion situé si bas (48°), observé primitivement par l'auteur, tient à la présence d'une substance très-fusible qu'il est très-difficile de séparer complètement.

L'étain et l'acide chlorhydrique convertissent la dichloronitrobenzine en *dichloraniline* (1.3.5), cristallisant dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 50°5. Le dérivé acétylé de cette base est en aiguilles groupées autour d'un centre, très-solubles dans l'alcool. L'alcool saturé de gaz nitreux change cette aniline dichlorée en benzine dichlorée.

Si l'on soumet la dichloronitraniline, décrite plus haut, à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, elle engendre la *dichlorophénylène-diamine* (1.2.6.4)  $C_6H_2Cl_2(AzH_2)_2$ ; cette base forme des aiguilles aplaties, brunissant rapidement à l'état humide et fusibles à 123°5. Son chlorhydrate cristallise en belles aiguilles longues.

**Sur la réduction de la parabromonitrobenzine par l'étain et l'acide chlorhydrique; par M. R. FITTIG (1).**

L'auteur avait déjà annoncé que, dans la réduction de la parabromonitrobenzine, on obtient indépendamment de la parabromaniline, une petite quantité d'une base nouvelle (voyez t. XXIII, p. 473). Cette base se forme toujours comme produit accessoire, mais en proportion variable, et l'auteur n'est pas arrivé à préciser les conditions qui favorisent sa formation. Pour l'isoler, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique les dernières eaux-mères de la parabromaniline, on ajoute beaucoup d'eau et l'on soumet à la distillation. Le chlorhydrate de parabromaniline est stable, tandis que celui de la nouvelle base est décomposé par l'eau et la base libre distille avec les vapeurs aqueuses. Purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante, la nouvelle base est pure, et se présente en prismes minces, très-longes, incolores et brillants, qui ne se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 15.

colorent pas à la lumière ; elle est peu soluble dans l'eau et fond à 69-69°5. Son chlorhydrate se dépose dans l'acide chlorhydrique étendu en grands cristaux bien formés, de couleur violette, qui paraissent dériver du type clinorhombique.

L'analyse de la nouvelle base a donné les chiffres suivants :

C=84.41 ; H=8.34 ; Br=37.67 ; Cl=16.72 ;

son chlorhydrate contient 14,89 % HCl. Ces chiffres conduisent à une des deux formules suivantes :

$C^6H^7BrClAz$  ou  $C^6H^8BrClAz$ .

D'après la première, le nouveau corps serait un produit d'addition de parabromaniline et d'acide chlorhydrique ; d'après la seconde, une chlorobromaniline. L'auteur fixera ultérieurement la véritable formule de ce corps ; dans tous les cas, la formation d'une base chlorée dans une réaction réductive, en partant d'un composé non chloré, est un fait remarquable.

Sur les rapports entre les dérivés *bi-* et *trisubstitués* de la benzine ; par M. C. BOETTINGER (1).

L'auteur s'était proposé d'élucider la constitution des différents acides sulfobromobenzoïques, mais il se trouve dans l'impossibilité de terminer ce travail ; les résultats publiés sont très-incomplets et nous nous contenterons de les indiquer brièvement.

L'acide metabromo-sulfobenzoïque préparé par l'action de l'anhydride sulfurique à 18° sur l'acide metabromobenzoïque, fournit de l'acide dioxybenzoïque fusible à 232-233° lorsqu'on le fond avec la potasse ; l'acide dioxybenzoïque possède les mêmes propriétés que l'acide de Sennhofer et Barth.

Fondu avec le formiate de sodium, d'après la méthode de M. V. Meyer, l'acide metabromo-sulfobenzoïque fournit une petite quantité d'un acide qui est identique avec l'acide trimésique  $C^6H_3(CO^2H)^3$ .

L'anhydride sulfurique attaque l'acide parabromo-benzoïque déjà à 160°, et fournit deux acides sulfoconjugués, dont l'un forme un sel de baryum extrêmement soluble et paraît être identique avec l'acide  $\beta$ -parabromosulfobenzoïque de MM. Hübner et Weiss (t. XXI, p. 461), tandis que l'autre donne un sel de baryum très-peu soluble. Ce dernier sel constitue des cristaux transparents de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1778 et t. VIII, p. 374.

la formule  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CO}^2 \\ \text{SO}^3 \end{smallmatrix} \right\} \text{Ba} + \text{H}^3\text{O}$  ; l'eau ne se dégage complètement qu'à 220° ; le sel barytique acide est en aiguilles dures et peu solubles qui retiennent encore 2H<sup>2</sup>O à 200°. Le sel de cuivre cristallise en magnifiques aiguilles, longues et larges, de couleur bleue ; il renferme 3H<sup>2</sup>O. Cet acide parabromosulfobenzoiqne fournit sous l'influence de la potasse fondante également de l'acide dioxybenzoïque ; chauffé avec du formiate de sodium, il engendre une petite quantité d'un acide que l'eau bouillante décompose déjà, en en dégageant de l'acide carbonique ; son sel de baryum n'est pas plus stable et paraît se convertir en téréphthalate de baryum. On ne réussit pas à éliminer simplement le brome des deux acides sulfobromobenzoïques ; l'amalgame de sodium réduit en même temps le groupe SO<sup>3</sup>H.

**Sur l'azophénylène ; par M. A. CLAUS (1).**

L'auteur a cherché en commun avec un de ses élèves, M. Suckert, à préparer l'azophénylène en décomposant l'azobenzol par la chaleur rouge, mais le résultat a été absolument négatif. Si l'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge un courant de vapeur d'azobenzol, avec une lenteur suffisante pour que la totalité de l'azobenzol subisse la décomposition, tout l'azote se sépare de la molécule aromatique et se dégage à l'état d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque ; il se dépose beaucoup de charbon et il distille un liquide goudronneux brun contenant principalement du diphényle, de l'anthracène et du chrysène.

Dans une seconde série d'expériences, les auteurs ont étudié l'action de la potasse alcoolique sur le dinitrodiphényle, mais, aussi dans ce cas, il ne se forme pas trace d'azophénylène ; on n'obtient pas de meilleur résultat en chauffant le dinitrophényle avec de la poudre de zinc.

L'oxydation de la benzidine pourrait théoriquement fournir de l'azophénylène, mais qu'on emploie le permanganate de potassium en quantité théorique ou même en proportion plus faible, la partie de la benzidine qui s'attaque subit une oxydation plus profonde et engendre un acide brun amorphe presque insoluble dans les dissolvants ordinaires. Les auteurs n'ont jamais pu rencontrer trace

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 37.



d'azophénylène parmi les produits d'oxydation. L'oxydation par l'acide chromique est encore moins nette.

Pour isoler facilement l'azophénylène du produit brut de la distillation de l'azobenzoate calcique, les auteurs dissolvent celui-ci dans l'alcool saturé d'ammoniaque et dirigent un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution : il se précipite de l'hydrazophénylène, tandis que toutes les impuretés restent en solution. L'hydrazophénylène soumis à une seule sublimation fournit de l'azophénylène pur fusible à 171°. Ce moyen permet de reconnaître de très-petites quantités d'azophénylène, car l'hydrazophénylène se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge foncé, que l'eau ajoutée avec précaution fait passer au vert intense.

L'azophénylène ne forme pas d'acide sulfoconjugué, comme M. Claus l'avait annoncé antérieurement ; on peut le faire bouillir avec l'acide sulfurique fumant sans l'altérer ; l'eau précipite de l'azophénylène de la solution. Un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants n'attaque l'azophénylène que lentement ; après une ébullition maintenue pendant huit heures, il est transformé en mononitrazophénylène  $C^{12}H^7(AzO^2)Az^2$ , cristallisant en aiguilles fines d'un jaune-vert, fusibles à 209-210°. Ce corps se sublime à une température plus élevée. Traité en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, il donne finalement un corps rouge soluble dans les acides, qu'il colore en un rouge carmin intense.

On obtient des produits nitrés tout à fait différents lorsqu'on fait agir seul l'acide azotique fumant sur l'azophénylène, ou sur la solution de ce corps dans l'alcool ; ces produits sont rouges, mais ils sont très-difficiles à séparer. Les auteurs ont isolé jusqu'ici un corps fusible à 131°, non sublimable, et détonant par la chaleur, qui paraît constituer un dinitrazophénylène  $C^{12}H^6(AzO^2)Az^2$ .

L'auteur a continué l'étude de l'azophénylène avec un autre de ses élèves, M. Heusinger. Le point d'ébullition de l'azophénylène est situé au-delà de 360°. Lorsqu'on fait passer du chlore dans la solution alcoolique ou benzinique de ce corps, le liquide se colore en rouge et laisse déposer des cristaux d'un rouge carmin magnifique, qui constituent un *dichlorure*. Ce composé perd son chlore lentement à l'air, rapidement sous l'influence de l'eau chaude et régénère de l'azophénylène pur. A 120° l'acide chlorhydrique en solution concentrée se fixe aussi directement sur l'azophénylène ; la combinaison très-instable cristallise en grandes aiguilles d'un jaune intense. L'acide iodhydrique fournit un composé vert

foncé, presque noir, qui constitue des masses cristallines brillantes, ressemblant à l'iode libre.

Par une étude plus approfondie des acides azobenzoïques M. Claus confirme la formule  $C^{14}H^{10}Az^2O^4$ , que Strecker avait assignée à ces composés ; il ajoute que les *sels de cuivre* de ces trois acides isomériques ne donnent par la distillation pas trace d'azophénylène, mais de grandes quantités d'azobenzol.

**Action de  $PCl^5$  sur le phényloxamate d'éthyle ;**

par M. H. KLINGER (1).

Le phényloxamate d'éthyle  $COOC^2H^5-COAzH.C^6H^5$  a été préparé par l'action à chaud de l'aniline sur l'oxalate d'éthyle. Le produit de la réaction se concrète par le refroidissement en une masse cristalline composée d'oxanilide et de phényloxamate d'éthyle. On les sépare par l'alcool chaud qui ne dissout que l'éther. Celui-ci cristallise en tables ou en prismes incolores et volumineux, fusibles à  $66^\circ$ . Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en fines aiguilles feutrées, fusibles à  $64^\circ 5-65^\circ$ . Les alcalis le transforment en phényloxamates et l'ammoniaque en phényloxamide. Traité par le chlorure d'acétyle, il fournit l'*acétyle-phényloxamate d'éthyle*  $COOC^2H^5-COAz(C^2H^3O)(C^6H^5)$ . Ce corps cristallise en tables ou en prismes fusibles à  $66-67^\circ$ .

Le *bromophényloxamate d'éthyle*, obtenu par l'action du brome sur l'éther phényloxamique, forme des aiguilles aplaties qui fondent à  $154-156^\circ$ .

Lorsqu'on chauffe le phényloxamate d'éthyle vers  $70^\circ$  avec  $PCl^5$ , jusqu'à ce que le mélange soit fondu, on obtient par le refroidissement une bouillie cristalline d'aiguilles jaunâtres et transparentes qu'on purifie par cristallisation dans le pétrole léger. Ce corps, qui fond à  $71^\circ$ , constitue le *phénylamidodichloracétate*

$CCl^2AzH.C^6H^5$   
d'éthyle |  $COOC^2H^5$ . Il est assez instable. A l'air humide, il

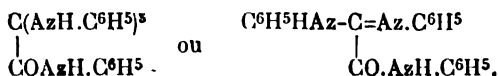
perd  $HCl$  et régénère la *phényloxaméthane*. Les alcalis et l'ammoniaque agissent de même, mais d'une manière un peu plus complexe, et si l'on fait bouillir avec l'ammoniaque, on remarque l'odeur des carbylamine et il se dégage de l'oxyde de carbone.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. viii, p. 310.

Chauffé à 110°, le composé dichloré perd de l'acide chlor-  
 $\text{CCl}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^5$ .  
 hydrique et se transforme dans le composé imidé  $\text{COOC}^2\text{H}^5$

Ce même produit se forme lorsque l'action du perchlorure de phosphore a lieu à 80° et qu'on distille dans le vide pour expulser l'oxychlorure de phosphore. Il cristallise dans le pétrole en aiguilles incolores, fusibles à 91°. L'eau et les alcalis agissent sur lui comme sur le composé dichloré.

L'aniline agit sur ce dérivé imidé en fournissant des écailles verdâtres, fusibles à 134°, qui donnent de l'oxanilide par l'ébullition avec l'alcool. Cette anilide renferme



L'auteur étudie aussi l'action de  $\text{PCl}^3$  sur les homologues supérieurs de la phényloxaméthane.

**Sur des dérivés nitrés et amidés de la benzanilide; par MM. C. ENGLER et L. VOLKHAUSEN (1).**

*Métanitrobenzanilide*  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$ . — On chauffe des molécules égales d'acide métanitrobenzoïque et d'aniline dans une cornue à 110-120°, pendant quelques heures, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Le résidu épuisé par l'eau bouillante fournit par le refroidissement des solutions, d'abord des dépôts violets, plus tard blancs; qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

Le métanitrobenzanilide cristallise en lamelles incolores, très-solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine; elle fond à 144° et se sublime à une température plus élevée en aiguilles jaunes.

Traitée en solution alcoolique et à la température du bain-marie par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle fournit le chlorhydrate de la *métamidobenzanilide*, qui se sépare déjà pendant la réduction; on décompose ce sel par le carbonate sodique, on agite avec l'éther et on laisse évaporer celui-ci. Le résidu, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, est en longues aiguilles blanches, fusibles à 114°, très-solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide. La métamidobenzanilide



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 34.

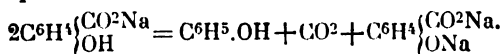
soumise à une action prolongée du mélange réducteur ne fournit pas la base exempte d'oxygène; l'anhydride phosphorique la charbonne.

*Chlorhydrate*  $C^{13}H^{12}OAz^2, HCl$ . — Aiguilles d'un blanc éclatant; le *chloroplatinate* est un précipité jaune, cristallisé. Le *sulfate*  $(C^{13}H^{12}OAz^2)^2H^2SO^4$  constitue des lamelles incolores, assez solubles dans l'eau chaude, peu à froid.

En chauffant des molécules égales d'acide métanitrobenzoïque et de nitraniline (corresp. à la dinitrobenzine ordinaire) les auteurs ont préparé la *nitrobenzonitranilide*, déjà décrite par M. Mac Hugh. (Voy. t. XXIII, p. 555.)

**Sur la transformation de l'acide salicylique en acide paroxybenzoïque; par M. H. KOLBE (1).**

M. Ost, préparateur de l'auteur, a fait les observations suivantes qui sont très-intéressantes. Lorsqu'on chauffe le salicylate neutre de sodium dans une cornue, à  $220^\circ$ , il se dédouble nettement en phénol, anhydride carbonique et salicylate basique de sodium, suivant l'équation :



Le phénol formé est tout à fait pur, et d'un autre côté on retrouve, dans le résidu exactement la moitié de l'acide salicylique employé.

Si l'on remplace dans cette expérience le sel sodique par le sel de potassium, c'est-à-dire si l'on chauffe à  $220^\circ$  du salicylate neutre de potassium, il distille encore du phénol, il se dégage aussi du gaz carbonique, mais le résidu ne renferme plus trace d'acide salicylique: il est formé de *paroxybenzoate* de potassium basique.

Cette réaction peut servir avantageusement pour préparer l'acide paroxybenzoïque.

Les salicylates neutres de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium se comportent comme le sel de sodium sous l'influence de la chaleur.

**Sur quelques dérivés et sur la constitution de l'acide phlorétique; par MM. W. KOERNER et P. CORBETTA (2).**

*Acide méthylphlorétique*. Pour préparer cet acide, on dissout l'acide phlorétique  $C^9H^{10}O^3$  (1 mol.) dans l'alcool méthylique, on

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XI, p. 21.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1731.

y ajoute une solution de potasse (2 1/2 mol.) dans le même dissolvant, et l'on évapore la masse au bain-marie. Le résidu bien séché et pulvérisé est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant dans lequel on maintient un excès de pression de 30 à 40 centimètres au moyen d'un tube plongeant dans du mercure. On fait tomber dans ce ballon par un entonnoir à robinet, d'abord de l'alcool méthylique pur, de manière à former une bouillie claire avec le phlorétate basique de potassium, et l'on ajoute ensuite par portions 3 molécules d'iodure de méthyle ; la réaction est assez énergique au commencement, finalement on chauffe pour l'achever, pendant quelque temps, au bain-marie. Le produit de la réaction est un mélange de méthylphlorétate de potassium et de méthylphlorétate de méthyle. On en classe l'alcool méthylique par distillation, on reprend par l'eau et l'on agite avec de l'éther qui s'empare du méthylphlorétate de méthyle. La solution aqueuse, débarrassée par l'ébullition de l'éther dissous, fournit avec l'acide chlorhydrique un précipité d'acide méthylphlorétique.

Le *méthylphlorétate de méthyle*, purifié par distillation avec la vapeur d'eau, constitue un liquide épais qui se fige après quelque temps en grandes tables brillantes, fusibles à 38° ; il possède une odeur aromatique agréable et bout vers 278° (non corrig.). On peut le faire cristalliser dans l'éther ou dans l'alcool méthylique. La potasse aqueuse bouillante saponifie rapidement cet éther ; l'eau précipite alors de la solution l'*acide méthylphlorétique*, qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool bouillant.

Cet acide cristallise en grands prismes aciculaires très-brillants, fusibles à 103°,4, et se sublimant facilement déjà à 100°. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, (1 p. en exige environ 900 p. à 25°). L'eau bouillante le dissout en plus forte proportion, et l'alcool et l'éther très-facilement. Le chlorure ferrique ne le colore pas.

L'acide méthylphlorétique est un acide monobasique qui forme des sels cristallisés. Le sel de *baryum* est en larges lamelles incolores ; celui de *potassium* cristallise en aiguilles groupées en sphères.

*Acide éthylphlorétique.* Lorsqu'on remplace dans la préparation de l'acide méthylphlorétique l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle par les combinaisons éthylées correspondantes, on obtient un mélange d'éthylphlorétate d'éthyle et d'éthylphlorétate

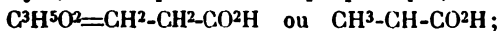
de potassium. En substituant le bromure d'éthyle à l'iode, les auteurs n'ont obtenu que de l'éthylphlorétate de potassium ; ce sel ne paraît plus s'attaquer par le bromure d'éthyle dans les conditions de l'expérience.

L'acide éthylphlorétique se dépose au sein de l'eau en écailles blanches très-brillantes, ressemblant à la cholestérine ; il fond à 106°, 5, en se sublimant déjà au-dessous de 100°. Le perchlorure de fer ne le colore pas.

*Oxydation des acides méthyl- et éthylphlorétique.* Lorsqu'on introduit 10 p. d'acide méthylphlorétique dans un mélange de 36 p. de dichromate potassique, de 64 p. d'acide sulfurique et de 72 p. d'eau, une réaction très-énergique se manifeste, le mélange mousse, dégage beaucoup d'acide carbonique et répand l'odeur de l'aldéhyde anisique. Après la réaction, on filtre et l'on fait cristalliser le contenu du filtre dans une grande quantité d'eau. On obtient ainsi de l'acide anisique (méthylparoxybenzoïque)

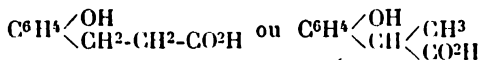
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ OCH^3 \end{cases}$  fusible à 175°. Si l'on emploie une proportion plus faible du mélange oxydant, il est facile d'isoler de grandes quantités d'aldéhyde anisique. L'acide éthylphlorétique traité par un mélange de dichromate potassique et d'acide sulfurique étendu fournit l'acide éthylparoxybenzoïque  $C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ OC^2H^5 \end{cases}$ , qui commence à se sublimer vers 185° et qui fond à 195°.

On peut conclure des expériences précédentes que l'acide phlorétique ne possède que deux chaînes latérales, l'une formée par l'oxhydryle, l'autre par un reste propionique,



Ces deux chaînes sont dans la position *para* (1-4) l'une vis-à-vis de l'autre.

La constitution de l'acide phlorétique peut donc être exprimée par l'une des deux formules suivantes :



**Action du brome en présence de l'eau sur le bromopyrogallol et sur la bromopyrocatéchine ; par M. STENHOUSE (1).**

Le tribromopyrogallol n'est pas attaqué par le brome, mais le mélange, dissous dans l'eau et chauffé légèrement, laisse déposer

(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 222, 1874.

des paillettes brillantes, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et dans l'éther, de *xanthogallo*  $C^{18}H^1Br^{14}O^6$ .

La solution de ce corps dans l'éther étant agitée avec des carbonates de soude donne un sel de soude en paillettes jaune pâle; celui-ci, décomposé à son tour par l'acide sulfurique faible, fournit des aiguilles incolores contenant  $C^{18}H^7Br^{11}O^9$ .

La bromopyrocatechine, traitée par l'eau et le brome, donne des paillettes d'un magnifique cramoisi, contenant  $C^{18}H^2Br^{10}O$ ; c'est l'*érythropyrocatechine*.

**Sur les produits d'oxydation du térébenthène ;**  
par M. Ch. HEMPEL (1).

On a contesté à diverses reprises, mais à tort, l'existence de l'acide toluïque et de l'acide téréphtalique parmi les produits d'oxydation de l'essence de térébenthine. Depuis qu'on a signalé la présence du cumène dans cette essence, ces dérivés pouvaient être attribués à ce carbure. L'auteur a traité du térébenthène chimiquement pur par l'acide nitrique dilué et a obtenu les acides térébique, toluïque et téréphtalique.

Ces trois corps ont été isolés à l'état de pureté et caractérisés par leurs propriétés et par l'analyse. Comme le térébenthène s'oxyde bien plus facilement que le cymène, il n'y a pas lieu d'admettre que ce dernier se forme d'abord pour fournir ensuite les produits en question. — Le bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique donne, s'il est en excès, une réaction violente avec formation d'acide acétique; s'il n'est pas en excès on obtient comme produit intermédiaire d'oxydation un acide sirupeux à sels peu solubles, dont l'auteur poursuit l'étude.

**Sur de nouveaux dérivés nitrés du phénol :**  
par M. A. BANTLIN (2).

En chauffant avec une petite quantité d'acide nitrique de 1,37 le méthanitrophénol, on le transforme entièrement en dinitrophénol et l'on obtient au moins deux isomères dont l'un ( $\gamma$ ) est susceptible d'être entraîné par la vapeur d'eau et se sépare de cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 20.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 21.

manière. L'autre ( $\delta$ ) s'obtient en soumettant le résidu à des cristallisations répétées dans l'eau; il se pourrait qu'il contînt encore un autre isomère ou des impuretés qui sont d'une séparation très-difficile.

Le dinitrophénol ( $\gamma$ ) cristallise dans l'eau en fines petites aiguilles jaunes, fusibles à  $104^{\circ}$ , il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Le dinitrophénol ( $\delta$ ), quand il est pur, cristallise dans l'eau en fines et longues aiguilles jaunes; il fond vers  $141^{\circ}$ , il a une grande tendance à se déposer en gouttelettes qui restent en surfusion.

L'acide nitrique fumant transforme le métanitrophénol, ainsi que les deux binitrophénols et même le contenu des eaux-mères de l'isomère ( $\delta$ ), en un trinitrophénol complètement distinct de l'acide picrique. Cet acide isopicrique cristallise dans l'eau ou mieux dans l'acide nitrique en prismes transparents et brillants d'un jaune-paille. Il fond à  $174^{\circ}$ . Il est facilement soluble dans l'eau chaude et encore passablement dans l'eau froide; il colore la peau en jaune comme l'acide picrique lui-même.

**Sur la présence du diphényle dans l'huile de goudron;**  
par M. E. BUCHNER (1).

On connaît peu la composition des huiles de goudron bouillant entre  $170^{\circ}$  et  $200^{\circ}$  et pas davantage celle des portions passant après la naphthaline et avant l'acénaphthène, c'est-à-dire de  $220^{\circ}$  à  $270^{\circ}$ . La portion de  $170^{\circ}$  à  $200^{\circ}$ , fractionnée de 5 en 5 degrés, s'est presque entièrement séparée en produits inférieurs et supérieurs. M. Fittig avait déjà précédemment obtenu ce résultat avec une autre huile de houille et l'on peut admettre que ces huiles ne renferment aucun produit passant dans ces limites.

L'auteur a obtenu un résultat plus favorable dans le fractionnement de la portion  $220^{\circ}$ - $270^{\circ}$ . Après des fractionnements de 5 en 5 degrés souvent répétés, les parties qui passent entre  $242^{\circ}$  et  $263^{\circ}$  se concrètent quand on les refroidit, mais on a pu resserrer davantage ces limites. Ces produits ont été pressés à froid; ils passent alors entre  $245^{\circ}$  et  $250^{\circ}$  et se concrètent spontanément. Après deux cristallisations dans l'alcool, on a vu que le point de fusion était  $70^{\circ}$ - $71^{\circ}$  et que la matière avait toutes les propriétés

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 22.



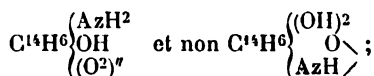
du diphényle. La présence du diphényle avait été soupçonnée, mais non démontrée jusqu'à présent. Le carbure liquide qu'on a séparé du diphényle par la presse n'est pas encore étudié.

**Action de l'ammoniaque sur l'alizarine ; par MM. LIEBERMANN et H. TROSCHE (1).**

Les auteurs rappellent d'abord les travaux publiés sur ce sujet par MM. Schutzenberger et Paraf, et par M. Stenhouse, travaux entrepris à une époque où l'on attribuait encore à l'alizarine la formule  $C^{10}H^6O^3$  ou le double. D'après eux, l'alizarine employée par ces chimistes n'était pas pure.

Pour purifier l'alizarine commerciale artificielle, les auteurs la dissolvent dans une lessive étendue de soude, filtrent pour séparer un peu d'antraquinone et traitent ensuite la solution par un courant de gaz carbonique tant qu'il se forme un précipité d'alizarate de soude. Ce sel étant décomposé par un acide fournit l'alizarine qu'il faut de nouveau soumettre deux fois au même traitement. L'alizarine ainsi privée de purpurine est ensuite épuisée par la baryte bouillante pour la débarrasser de monoxyantraquinone qui l'accompagne. Il est facile enfin de séparer l'alizarine pure de l'alizarate de baryum ainsi obtenu.

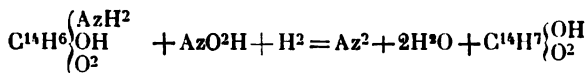
L'alizarine pure fut traitée par l'ammoniaque à 150-200° pendant quelques heures. On obtient, si l'ammoniaque n'est pas très-concentrée, une solution pourpre d'où les acides précipitent des flocons brun-rouge. Pour débarrasser ce précipité de l'alizarine en excès, on le traite par la baryte, qui ne dissout que la nouvelle combinaison, qu'on met de nouveau en liberté par un acide et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de belles aiguilles brunes, à reflets métalliques, assez solubles dans l'alcool, abondamment solubles dans les alcalis avec une couleur pourpre. Ce corps fond vers 250-260° et peut être sublimé. Son analyse a conduit à la formule  $C^{14}H^9AzO^3$ . Celle-ci doit s'écrire



en effet, le sel barytique renferme  $(C^{14}H^9O^3Az)^2Ba$ , ce qui indique que la combinaison ne renferme qu'un seul hydroxyle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 379.

Ce qui vient encore à l'appui de cette formule, c'est l'action de l'acide azoteux qui transforme ce dérivé en oxyanthraquinone



Le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine est donc l'*alizarinamide* ou *amidoxanthraquinone*.

L'alizarinamide n'est pas altérée par les alcalis étendus bouillants; la fusion avec la potasse la convertit en alizarine. L'acide chlorhydrique la dissout sans altération, mais la transforme en alizarine à 250°.

La *purpuréine* de M. Stenhouse représente, d'après les analyses mêmes de ce savant, l'*amidodioxanthraquinone* ou purpurinamide  $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{AzO}^1$ .

Si, dans la préparation de l'alizarinamide, on emploie de l'alizarine précipitée et de l'ammoniaque concentrée, on obtient en outre des aiguilles foncées qui se déposent dans le tube tandis que l'alizarinamide reste dissoute. Ce nouveau produit a pour composition  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{AzO}^2$  et représente l'alizarinamide moins  $\text{H}^2\text{O}$ ; on peut le désigner sous le nom d'*alizarinimide*. Il est peu soluble dans l'ammoniaque; sa combinaison barytique est insoluble et d'un violet foncé.

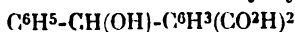
L'acide chrysophanique, isomère de l'alizarine, se comporte comme cette dernière à l'égard de l'ammoniaque et donne une solution pourpre et des cristaux insolubles dans l'ammoniaque. Ces dérivés n'ont pas été analysés.

**Sur le produit de la réduction de l'acide benzoyle-isophthalique;**  
par Th. ZINCKE (1).

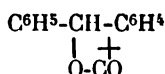
Le benzylisoxylène  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2$ , obtenu par l'action du chlorure de benzyle sur l'isoxylène, est un liquide incolore, bouillant à 295-296°, et qui donne à l'oxydation par l'acide chromique un acide  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$  que l'auteur nomme *benzoyle-isophthalique*. Cet acide, peu soluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; il fond à 278-280°. Ses sels de calcium et de baryum sont notablement plus solubles à froid qu'à chaud. Soumis à l'action du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 319.

zinc et de l'acide chlorhydrique, il donne un acide  $C^{15}H^{10}O^4$  cristallisable en beaux prismes fusibles à  $206^\circ$ . Il devrait dans cette réaction se produire un acide benzhydrique

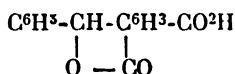


L'acide  $\beta$  *benzoyle-benzoïque*, d'après des recherches de M. Rothering, fixe, comme l'acide  $\alpha$ , 2 atomes d'hydrogène, mais l'acide benzhydrique-benzoïque produit est instable et se dédouble immédiatement en eau et anhydride



Cet anhydride est très-stable et il faut un grand excès de base pour le maintenir en dissolution; mais les sels produits se dédoublent très-facilement en base et anhydride qui se sépare.

Il en est certainement de même avec le produit de réduction de l'acide benzoyle-isophtalique; ce produit représente l'anhydride-acide



**Sur une chloroxylidine dérivée du xylène cristallisé ;**  
par M. P. JANNASCH (1).

Cette chloroxylidine s'est produite par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le nitroxylène (des faits analogues ont été constatés par M. Fittig). Pour obtenir le nitroxylène, il faut laisser tomber goutte à goutte l'acide azotique fumant sur le paraxylène refroidi, d'abord par de l'eau à la température ordinaire pour l'empêcher de se solidifier, puis par de la glace.

On prend 50<sup>gr</sup> d'acide pour 20<sup>gr</sup> de xylène. Le nitroparaxylène est un liquide jaunâtre, plus dense que l'eau et bouillant à  $234-237^\circ$ . Ayant voulu réduire ce dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'auteur obtint après séparation de l'étain par  $H^2S$  et distillation sur la soude un dérivé amidé liquide et un dérivé solide. Il pensa d'abord avoir affaire à deux isomères ou à une xylidine et à une diamide ou à un nitramidoxylène; mais il reconnut que le composé solide renferme du chlore et qu'il constitue une xylidine chlorée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI. p. 55.

La *chloroparaxyldine* est une base fusible à 92-93°, très-soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en belles lames brillantes. Elle distille facilement avec la vapeur d'eau et forme des sels bien cristallisés, mais peu stables.

Le chlorhydrate  $C^8H^{10}ClAz.HCl + 2H^2O$  cristallise en aiguilles entrecroisées à reflets rougeâtres perdant de l'eau à 100° et se sublimant à une température plus élevée. Il est assez soluble dans l'eau froide.

Le sulfate  $(C^8H^{10}ClAz)^2SO^4H^2$  cristallise par le refroidissement en aiguilles déliées roses, très-peu solubles dans l'eau froide.

L'oxalate  $(C^8H^{10}ClAz)^2C^2H^2O^4$ , encore moins soluble que le sulfate, cristallise en tables rhombiques roses.

L'acétate cristallise en longues aiguilles. L'azotate est le sel le mieux cristallisé ; si la cristallisation est lente, il se présente en cristaux limpides ; si les cristaux se déposent vite, ils sont mats et enchevêtrés.

**Relation entre les propriétés fluorescentes du chyrène et du pyrène ;**  
par M. H. MORTON (1).

De l'étude des beaux spectres fluorescents du *chrysène* et de l'anthracène impur, contenant ce que Fritsche appelle *chrysogène*, il résulte que ces deux corps ne sont pas identiques, mais seulement voisins.

**Sur les produits d'oxydation du camphre ;**  
par M. J. KACHLER (2).

L'auteur a fait voir antérieurement que les eaux-mères de l'acide camphorique contiennent un autre acide, l'acide camphoronique, et que l'acide camphrésinique ou camphorésinique de M. Schwannert (*Bull. soc. chim.*, 1864, t. II, p. 52) n'est qu'un mélange d'acide camphorique et d'acide camphoronique (voir ce Recueil, t. XVI, p. 339). Les eaux-mères de l'acide camphorique, sursaturées par l'ammoniaque et précipitées à chaud par le chlorure de baryum, donnent un précipité de camphoronate de baryum,

(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 45, 1875.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vii, p. 1728.

tandis que l'acide camphorique reste en solution et peut en être extrait par agitation avec l'éther, après précipitation, par l'acide sulfurique, de la baryte dissoute. La solution aqueuse est débarrassée d'éther par la chaleur, saturée par l'ammoniaque et évaporée; de grandes quantités de sulfate et de chlorure d'ammonium se séparent, et il reste finalement un liquide brun, dans lequel le sulfate de cuivre produit un précipité gélatineux, vert-bleuâtre, qui devient plus dense par l'ébullition avec l'eau.

L'hydrogène sulfuré décompose difficilement ce sel cuivrique, et il est nécessaire d'évaporer presque à siccité pour rendre le sulfure de cuivre insoluble.

L'acide libre, purifié par cristallisation dans l'eau, est en grands prismes incolores, bien développés, fusibles à  $164^{\circ},5$ ; il est très-soluble dans l'eau et décompose aisément les carbonates. Neutralisé par l'ammoniaque, il ne précipite à chaud ni le chlorure de baryum, ni celui de calcium.

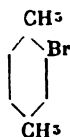
L'acide renferme  $C^9H^{14}O^6$ . Il ne précipite l'acétate de cuivre qu'à chaud ou après neutralisation par l'ammoniaque; le précipité est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique. L'acétate de plomb donne un précipité blanc, soluble dans un excès du réactif; le nitrate d'argent ne produit qu'en solution concentrée un dépôt cristallin, blanc, soluble dans l'eau chaude.

**Sur la triméthylbenzine; par M. P. JANNASCH (1).**

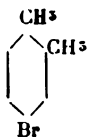
I. — *Triméthylbenzine dérivée du monobromoparaxylène cristallisé.* — On fait agir du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de monobromoparaxylène cristallisé, (t. XXII, p. 206) dissous dans la benzine; la réaction est assez calme et se fait régulièrement, il est pourtant bon de ne travailler que sur 30 à 40 grammes de bromoxylène à la fois. On obtient ainsi, après rectification sur du sodium, un liquide bouillant d'une manière constante entre  $166$  et  $167^{\circ}$  et restant liquide dans un mélange réfrigérant. Cette triméthylbenzine est identique avec le pseudocumène qu'on avait préparé en partant du mélange de paraxylène et d'orthoxylène, tel que le fournit le toluène bromé brut. De cette formation d'un corps unique en partant de deux dérivés bromés

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 283.

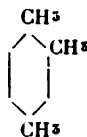
isomériques, il faut conclure que ces dérivés possèdent les formules suivantes :



Paraxylène monobromé.



Orthoxylène monobromé.



Pseudocumène.

La triméthylbenzine, préparée avec le monobromoparaxylène, fournit par oxydation deux acides xyliques, l'un fusible à 126° et l'autre à 163°, qu'on peut séparer au moyen de leurs sels de calcium. Cette triméthylbenzine fournit avec le brome un dérivé monobromé, fusible à 73°.

Voici un petit tableau indiquant les propriétés de quelques carbures benzéniques qui ont été préparées dans un état de pureté parfaite :

|                 | Benzine. | Toluène. | Paraxylène. | Pseudocumène. | Durol. |
|-----------------|----------|----------|-------------|---------------|--------|
| Fusion.....     | +7°      | liquide  | +15°        | liquide       | 80°    |
| Ébullition..... | 81°      | 111°     | 136°,5      | 166°          | 191°   |

II. — *Triméthylbenzine dérivée du dibromotoluène.* — Le toluène à la température ordinaire ne se transforme que très-lentement en dérivé bibromé ; lorsqu'on expose à la lumière solaire un mélange de toluène monobromé brut, d'iode et de brome, il se manifeste un dégagement régulier d'acide bromhydrique qu'on laisse durer pendant 8 à 15 jours, en ajoutant de temps en temps du brome. Le produit de la réaction, lavé à la soude, est traité pendant plusieurs heures avec une solution bouillante de sulfure de potassium, pour détruire les produits de substitution bromés dans le méthyle du toluène, lavé de nouveau, séché et soumis à la distillation fractionnée.

Le dibromotoluène  $C_7H_6Br_2$  bout à 239-241° ; il est liquide et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Indépendamment du dibromotoluène, l'auteur a obtenu une très-petite quantité d'acide parabromobenzoïque provenant de l'oxydation du groupe  $CH_3$  du toluène monobromé. Si l'on traite le monobromotoluène à la lumière solaire par le brome sans addition d'iode, on obtient des produits qui irritent fortement les yeux et qui se décomposent partiellement par la distillation ; dans ces conditions, le brome se substitue probablement en partie dans la chaîne latérale.

Ce toluène bibromé, chauffé au bain-marie, par portions de 30

grammes, avec du sodium et de l'iodure de méthyle en solution benzinique, se convertit en une triméthylbenzine bouillant à 166-167° et identique avec le pseudocumène. Ce pseudocumène (1,2,4) peut dériver théoriquement de trois dibromotoluènes isomériques, dont la constitution est exprimée par les symboles suivants : ( $\text{CH}^3=1$ ) 1,2,4; 1,2,5 et 1,3,4.

Lorsqu'on convertit le dibromoxylène par le sodium et l'iodure de méthyle en durol (voir ce Recueil, t. XXII, p. 374), on obtient accessoirement une certaine quantité de triméthylbenzine; celle-ci est également identique avec le pseudocumène.

**Sur l'écorce de quinquina calysaya de Java et sur la quinidine;**  
par M. O. HESSE (1).

Le *Cinchona calisaya* cultivé à Java diffère notablement de celui de l'Amérique du Sud; tandis que celui-ci est très-riche en quinine, le premier n'en contient en général pas, mais il renferme une très-forte proportion de quinidine. M. de Vry a montré en 1859 que ce dernier alcaloïde, qu'on avait considéré comme un produit de transformation de la quinine, est élaboré tel quel par la plante.

On peut supposer que le cinchona qui fournit cette écorce si riche en quinidine n'est pas le véritable cinchona calisaya, mais dans tous les cas les deux plantes sont extrêmement voisines au point de vue botanique.

L'auteur a trouvé dans 100 parties d'écorce de cinchona calisaya de Java :

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Quinidine.....           | 3,18  |
| Cinchonine .....         | 0,16  |
| Quinine et cinchonidine. | 0,00  |
| Bases amorphes.....      | 0,77  |
|                          | <hr/> |
|                          | 4,11  |

L'auteur a ensuite répété les expériences de Zorn, (t. XXI, p. 515) sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la quinidine, mais il n'est pas parvenu à obtenir l'alcaloïde chloré décrit par ce chimiste. L'acide chlorhydrique n'altère pas la quinidine dans les conditions indiquées par Zorn, et l'on obtient simplement le bichlorhydrate bien cristallisé de quinidine, d'où l'ammoniaque précipite la quinidine exempte de chlore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 387.

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur la teinture du bois en noir d'ébène ;**par **M. Ed. LAUBER** (1).

L'auteur a examiné un mordant pour bois, expédié de Paris et qui présente sur les autres l'avantage d'être employé à froid. Ce mordant ou teinture est composé d'extrait de campêche, de pyrolignite de fer et d'un peu d'acide acétique libre. L'auteur prépare une semblable teinture en dissolvant de l'extrait de campêche dans de l'eau bouillante jusqu'à ce que la solution marque 0°B; il mélange 5 litres de cette solution avec 2<sup>lit.</sup> 5 de pyrolignite de fer marquant 10° et 0<sup>lit.</sup> 5 d'acide acétique marquant 2°; et chauffe le mélange pendant un quart d'heure; la teinture est alors prête à servir.

**De l'influence de quelques matières colorantes sur la sensibilité des plaques photographiques ;** par **M. VOGEL** (2).

Ainsi que l'a constaté antérieurement l'auteur (t. XXI, p. 234), les combinaisons haloïdes de l'argent sont rendues sensibles aux couleurs de spectre par la présence de matières colorantes absorbant ces mêmes couleurs.

Ainsi le rouge de naphthaline rend le bromure d'argent très-sensible aux rayons jaunes, et le chlorure d'argent encore plus sensible. La fuchsine se comporte différemment; elle sensibilise le bromure d'argent comme le fait le rouge de naphthaline, mais le chlorure d'argent devient fort peu sensible aux rayons jaunes, tandis que la sensibilité pour le violet est fortement exaltée. L'influence qu'exercent certaines substances incolores varie de même suivant la nature de la combinaison argentique. Ainsi la morphine augmente la sensibilité de l'iodure d'argent, non-seulement pour le bleu et le violet, mais aussi pour le vert; elle n'agit au contraire en rien sur le bromure d'argent. L'acide pyrogallique exerce une action analogue.

On ne peut donc, de l'influence qu'exerce un corps sur la sen-

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. v, p. 104.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 95.



sibilité d'un sel d'argent, tirer une conclusion relativement à cette influence sur d'autres sels d'argent.

Pour qu'un corps exerce une semblable action sur un sel d'argent, il faut qu'outre sa solubilité dans l'alcool et dans l'éther, il remplisse certaines conditions. Il faut qu'il absorbe les radiations lumineuses auxquelles il doit rendre le collodion sensible ; il faut en outre qu'il puisse fixer chimiquement le brome ou l'iode libre, et il doit être sans action sur le nitrate d'argent afin de ne pas troubler la préparation des plaques sensibles.

**Fabrication de malt ; par M. GALLAND (1).**

Le principe du maltage pneumatique, inventé par M. *Galland*, consiste en ce qu'il force l'air, toujours à la même température et toujours saturé d'humidité, à traverser la couche d'orge, qu'il a mise à germer, avec une vitesse suffisante pour enlever l'acide carbonique qui se produit dans cette opération, et pas plus grande. On peut ainsi opérer sur des couches d'orge de 30 à 50 centimètres d'épaisseur, tandis que par la méthode ordinaire cette épaisseur n'est que de 10 à 20 centimètres au plus, et on réduit ainsi beaucoup la surface des germoirs. La malterie, construite en maçonnerie enduite de ciment, est divisée en compartiments clos et voûtés, qui sont les germoirs. Si on suppose que le maltage doive durer dix jours, la malterie est divisée en 12 germoirs, de manière qu'il y en ait certainement un libre chaque jour. Leur plancher est formé par une tôle perforée, et on y étale la couche d'orge préalablement bien trempée. Une galerie centrale leur fournit de l'air frais à 12° par exemple, et des galeries extrêmes recueillent l'air utilisé et vicié et l'envoient dans une cheminée où il est aspiré par un ventilateur situé à l'étage supérieur ; les ouvertures de communication sont munies de volets qui permettent de régler le courant de l'air dans chaque compartiment et d'y faire circuler l'air de haut en bas, à l'ordinaire, à travers la couche d'orge, et par moments, quand cela est utile, de bas en haut. Deux tours à coke et un pulvérisateur d'eau sont employés à saturer d'humidité l'air affluent et à lui donner la fraîcheur convenable.

M. *Galland* emploie, par minute, 2 mètres cubes d'air par mè-

(1) Rapport de M. Barral à la *Société d'encouragement*. — Séance du 23 juillet 1875.

tre carré de germoir, ou 600 mètres cubes pour les 12 germoirs. et l'expérience a appris que l'air déjà employé pouvait servir de nouveau par l'addition de 1/20 d'air neuf seulement.

On obtient par ce système les avantages suivants :

Réduction de la surface de la malterie ;

Diminution de moitié dans la main-d'œuvre ;

Régularité absolue de la germination pendant les douze mois de l'année ;

Conservation des grains sans brisure pendant toute l'opération.

M. Galland dit que des expériences comparatives lui ont prouvé que, si les frais de maltage, par le procédé ordinaire, sont de 4 francs par sac, ils ne sont que de 2 fr. 12 dans la malterie pneumatique.

**Recherche et dosage de l'alcool méthylique en présence d'alcool vinique ; par MM. A. RICHE et Ch. BARDY (1).**

Le procédé suivi par les auteurs est fondé sur la production de matières colorantes, différant de nuance, formées par la méthylaniline et l'éthylaniline.

On introduit dans un petit ballon 10<sup>cc</sup> d'alcool à essayer avec 15 grammes d'iode et 2 grammes de phosphore rouge, et l'on distille immédiatement en recueillant le produit dans 30 à 40<sup>cc</sup> d'eau. L'iodure alcoolique se précipite ; on le décante et on l'ajoute à 6<sup>cc</sup> d'aniline. On chauffe un peu pour achever la réaction ; si celle-ci était trop vive, il faudrait au contraire refroidir. On dissout dans l'eau les cristaux formés et on traite la solution par un alcali pour mettre la base en liberté. L'oxydation de cette base peut être réalisée de préférence par un mélange formé de 100 p. de sable, de 2 p. de chlorure de sodium et de 3 p. de nitrate de cuivre. On incorpore à 10 grammes de ce mélange 1<sup>cc</sup> de la base libre et l'on maintient le tout à 90° pendant 8 à 10 heures. On épuise alors le mélange par de l'alcool tiède, on jette sur un filtre et on amène le volume à 100<sup>cc</sup>.

L'alcool pur donne ainsi une liqueur présentant une teinte de bois rougeâtre. S'il renferme 1 % de méthylène, on obtient une solution manifestement violette. Avec 2,5 % de méthylène, la couleur violette est très-accentuée, et à 5 % cette couleur est très-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1076.

foncée. En comparant les résultats observés à des types conservés dans des flacons bien bouchés, on arrive facilement à déterminer ainsi la proportion d'alcool méthylique contenue dans l'alcool ordinaire. Cette détermination se fait encore plus sûrement par des essais de teinture que l'on compare également à des types.

De semblables essais de teinture peuvent aussi servir à déterminer, dans les cas d'expertise, si les sucres, dont la valeur est déterminée, non par l'analyse chimique mais par la nuance, sont colorés naturellement, ou s'ils doivent leur nuance à l'addition de matières colorantes de la houille. Dans le premier cas, l'extrait alcoolique ne teindra pas sensiblement une étoffe qu'on viendra à y plonger ; dans le second cas, au contraire, l'étoffe prend une teinte jaune ou brune très-accusée.

**Sur la séparation des acides gras et de la résine ordinaire ;**  
par M. C. BARFOED (1).

Dans l'analyse des savons, on peut rencontrer des mélanges de résine (colophane) et d'acide gras, qui peuvent être formés d'acides palmitique et stéarique presque purs ou mélangés, ce qui est le cas de beaucoup le plus fréquent, avec des quantités plus ou moins grandes d'acide oléique. L'auteur étudie ces différents cas dans son mémoire et décrit plusieurs procédés pour rechercher ou doser la résine ; nous ne pouvons le suivre dans ces détails et nous nous contenterons de décrire brièvement la méthode qu'il préconise pour doser la résine dans le mélange le plus complexe, contenant à la fois de la résine, des acides gras solides et de l'acide oléique.

On décompose le savon par l'acide chlorhydrique et l'on dissout le mélange d'acides bien lavé dans de la soude étendue (lessive d'une densité de 1,1 étendue de 6 volumes d'eau) employée en petit excès seulement.

La solution est évaporée au bain-marie, et le résidu sec est pulvérisé finement et séché de nouveau à 100°, de manière à éliminer complètement l'eau. On a ainsi un savon sodique pur, dans lequel les différents acides sont dans le même rapport entre eux que dans le savon primitif. Dans une quantité déterminée de ce savon on dose la totalité des acides d'après les méthodes con-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiv, p. 20.

ques. Une autre portion est introduite dans un flacon, arrosée d'alcool absolu (5 à 10 cc. par gramme de savon) et chauffée à 80°, après bouchage hermétique du flacon; le savon résineux et une portion de savon d'acides gras se dissolvant. On laisse refroidir et l'on ajoute de l'éther absolu, dont on emploie 5 fois le volume de l'alcool; on agite et on laisse reposer pendant 24 à 48 heures. Dans ces conditions, le savon résineux reste entièrement en dissolution, tandis que le savon d'acide gras se précipite presque complètement. Pour que ce dernier résultat soit atteint, il est nécessaire d'employer de l'alcool *absolu* et de l'éther *anhydre et exempt d'alcool*, car il faut que le liquide contienne 5 vol. seulement d'alcool.

Après un temps allant de 24 à 48 heures, on décante un volume déterminé de la solution éthéro-alcoolique, on chasse le solvant et l'on détermine dans le résidu la quantité de résine, en décomposant le savon par l'acide chlorhydrique.

La solubilité des sels de sodium des acides gras dans le mélange indiqué d'alcool et d'éther est très-petite; l'oléate sodique est le plus soluble et cependant sa solubilité n'est environ que 1/100 de celle du résinate de soude. 1 p. de ce dernier exige environ 7 p. 9 du mélange éthéro-alcoolique.

#### Revue des Brevets français.

103466. — *Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et du fer et des objets en fer ou en acier.* — WILLIAMS, représenté par DUFRENÉ, 10, rue de la Fidélité; 15 mai 1874.

103468. — *Ardoises chimiques transparentes.* — ADMONT, représenté par HEBRE, 82, boulevard Sébastopol; 15 mai 1874.

Ces ardoises sont formées par une feuille de verre sur laquelle on a appliqué une couverture chimique permettant de recevoir l'écriture, à l'aide d'une plume ou d'un crayon. La couverture s'obtient à l'aide d'émaux blancs, qu'on délaye dans de l'eau de gomme.

103469. — *Procédé perfectionné de traitement des minerais de cuivre pauvres, en vue d'en extraire les métaux qu'ils renferment.* — BARNARD et EMMENS, représentés par ARMENGAUD jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris; 15 mai 1874.

Après un triage préalable des minerais, ces derniers sont pulvérisés finement, puis mélangés intimement avec du sel marin et grillés à la manière ordinaire. La masse est alors versée dans des cuves en bois garnies d'un double fond, permettant de faire circuler à travers ladite masse chlorurée une solution chaude de saumure, de manière à tenir en dissolution l'argent et le cuivre. Ce liquide est alors dirigé dans un long lavoir renfermant des riblons de fer ou de zinc, la liqueur étant maintenue chaude au moyen d'un jet de vapeur. Il se forme ainsi un précipité contenant 60 à 90 % de cuivre, plus l'argent. La même saumure peut être employée incessamment.

103175. — *Perfectionnements dans la disposition et le mode de fonctionnement des appareils employés pour la fabrication de l'acier Bessemer.* — DEIGHTON, représenté par BRANDON, 13, rue Gaillon, Paris; 2 mai 1874 (brevet anglais).

103490. — *Produit dérivé de la garance, dit rubi-alizarine.* — PALUN, Avignon (Vaucluse); 5 juin 1874.

Dans ce procédé, on fait macérer la garance, soit en racine, soit en poudre, ou la fleur de garance, avec une eau légèrement alcaline; on presse cette masse, puis on la fait bouillir dans des cuves avec de l'eau contenant 5 % d'ammoniaque ou de soude, ou de chaux éteinte; on lave le précipité ainsi formé sur les filtres jusqu'à ce que l'eau ne soit plus alcaline. On chauffe alors ce précipité avec 60 % d'acide sulfurique ou chlorhydrique, puis on répète ce traitement. On filtre sur des filtres de laine et on lave la masse jusqu'à ce qu'elle ne soit presque plus acide, puis on neutralise par le carbonate de soude ou de chaux. Enfin on presse la masse ainsi préparée, on la sèche à l'étuve, on la triture sous des meules pour la réduire en poudre fine. On peut la livrer dans cet état à l'industrie ou la mélanger à une certaine quantité de carbonate de chaux ou de soude.

103508. — *Production artificielle et économique du froid sans le secours de la glace, de l'air comprimé ni d'aucun agent chimique.* — FAURE, Châlons-sur-Marne (Marne); 8 juin 1874.

103534. — *Perfectionnements dans la fabrication du verre ou autres matières vitreuses.* — BASHLEY-BRITTEN, représenté par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg, Paris; 18 mai 1874 (brevet anglais).

Cette invention concerne la production économique du verre ou autre matière, ou produit d'un caractère vitreux propre à la fabrication des bouteilles, dalles, feuilles, tuiles, ustensiles et autres marchandises, avec les laitiers produits dans la fusion du fer ou des minerais. Dans ce but, le laitier est reçu à l'état de fusion dans des appareils spéciaux maintenus chauds ; on y mélange alors en proportions convenables, suivant la nature du laitier, soit la couleur, soit tout autre qualité requise dans le verre : sable blanc, lessons, alcalis et oxydes métalliques, en agitant la masse afin de faciliter la fusion.

103549. — *Perfectionnements dans la manufacture de la pâte ou pulpe à papier et dans les appareils y employés.* — MARTIN, représenté par BLETRY frères, 6, rue des Filles-du-Calvaire, Paris ; 19 mai 1874 (Brevet anglais).

Ces perfectionnements consistent :

1° Dans le traitement préliminaire des bois et autres matières fibreuses avant le broyage dans une dissolution de chlorure de soude ou de chaux, ou autres chlorures semblables, mêlées ou non avec de la chaux ;

2° Dans l'emploi de gaz chlore ou du chlorure de chaux appliqué aux matières fibreuses préparées avec des chlorures et de la chaux ;

3° Dans la construction, l'arrangement et l'adaptation des rouleaux et piles à fabriquer la pâte à papier, le tout comme il est représenté dans les dessins.

103554. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des pierres artificielles et autres produits similaires.* — PREUSSER, représenté par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris ; 18 mai 1874.

Cette invention a pour objet l'imprégnation des matériaux de construction, composés de chaux et de sable, à l'aide de l'acide carbonique dans des appareils spéciaux, à l'effet de les durcir ou de les tremper, en transformant rapidement l'hydrate de chaux qu'ils contiennent en carbonate de chaux.

103556. — *Procédé et appareils pour la conservation, la teinture et la compression du bois.* — SAMUEL, représenté par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin, Paris ; 18 mai 1874.

Ce brevet donne la description d'un appareil permettant de comprimer les bois et les déchets de bois de toute nature, d'in-

jecter des solutions aqueuses ou alcooliques de colle forte ainsi que des produits permettant la coloration ou la décoloration des bois en général.

103560. — *Moyens de teinture.* — THIRÉ et DUPOIT, 12, rue Corvisard, Paris; 18 mai 1874.

Ce moyen consiste à dissoudre les couleurs d'aniline dans l'alcool carburé, puis dans la benzine, et à teindre directement dans cette dissolution (*sic*).

103562. — *Perfectionnements dans la fabrication de la soude.* — WELDON, représenté par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin, Paris; 18 mai 1874 (Brevet anglais).

Ces perfectionnements s'appliquent à la fabrication de la soude par le procédé dit « à l'ammoniaque » et reposent sur la régénération de l'ammoniaque qui, au lieu de se faire par la chaux, est faite avec le carbonate de magnésie.

Il se forme ainsi une eau-mère contenant du chlorure de magnésium. Ce dernier est décomposé par la chaleur en acide chlorhydrique et en magnésie. La magnésie ainsi produite est mélangée avec de l'eau puis traitée par les gaz résultant de la combustion du charbon, du coke, du bois, ou bien par de l'acide carbonique de toute autre provenance, pour régénérer le carbonate de magnésie.

183563. — *Perfectionnements dans la précipitation des eaux d'égouts et autres eaux sales, et dans le traitement des précipités.* — WHITE, représenté par SAUTTER, 50, rue de la Chaussée-d'Antin; Paris; 19 mai 1874 (Brevet anglais).

Ces perfectionnements consistent :

1° Dans le traitement d'eaux d'égouts et autres eaux sales par du charbon de *bois-chaux*, ou *charbon-chaux phosphatique*, ou du *charbon-argile*, lesquels matériaux sont ajoutés aux eaux de façon à les traverser en entraînant avec eux sous forme de précipité une partie des impuretés contenues dans ces eaux.

2° Dans le traitement d'eaux d'égout et autres eaux sales par le phosphate de chaux et le chlorure de calcium ou le sulfate de chaux.

103571. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.* — BURGESS, représenté par MESLIN et C<sup>ie</sup>, 226, rue Saint-Honoré, Paris; 4 mai 1874.

103578. — *Procédé de fabrication du métal blanc dit métal Delalot.* — DELALOT, représenté par FAUGÉ, 20, rue Malher, Paris; 20 mai 1874.

Ce procédé consiste à fondre :

|                      |               |            |
|----------------------|---------------|------------|
| Cuivre rouge pur,    | environ ..... | 60 parties |
| Speiss naturel,      | » .....       | 20 »       |
| Zinc pur commercial, | » .....       | 20 »       |
| Sulfate de magnésie, | » .....       | 1 »        |
| Chaux vive,          | » .....       | 1/2 »      |

On commence par fondre une partie du cuivre, puis on y ajoute par cinquième environ, une nouvelle quantité de cuivre mélangée de speiss et de sulfate de magnésie avec du charbon de bois, en agitant constamment. On ajoute alors la chaux vive, puis le zinc avec un peu de coke en poudre sans discontinuer d'agiter, on coule alors en lingotière. On refond à nouveau pour obtenir une couleur *blanc argent* très-fine.

103599. — *Appareil destiné à la production sur place du gaz hydrogène sulfuré pour son emploi à la destruction du phylloxera.* — BAZIN, représenté par BLETRY frères, 6, rue des Filles-du-Calvaire, Paris; 22 mai 1874.

103609. — *Procédé de fabrication simultanée de silice gélatineuse et d'engrais fertilisants, obtenus en traitant par les acides les laitiers étonnés ou non étonnés provenant des hauts fourneaux.* — FABRE et CKIANDI, représenté par ALBERT, 25, rue des Templiers, Marseille (Bouches-du-Rhône); 9 juin 1874.

Ce procédé consiste (lorsqu'il s'agit de laitiers étonnés) à faire immerger, en les brassant, des sables de laitier dans des bains d'acide sulfurique faible provenant des chambres de plomb et qui contiennent des principes nitreux en dissolution. Lorsque les laitiers ne sont pas étonnés, les inventeurs utilisent les parties de laitiers qui ont fusé sous l'action de l'humidité de l'air atmosphérique. Un simple criblage suffit pour recueillir les poudres de laitiers non étonnés, que l'on soumet dans cet état à l'action des acides. Ils fournissent ainsi de la silice gélatineuse, qui peut être transformée facilement en silicates alcalins ou tous autres silicates, par voie humide ou par voie sèche, plus une liqueur qui, évaporée ou incorporée à d'autres matières, produit une matière fertilisante ou engrais.



103698. — *Améliorations apportées à l'épuration de toutes les huiles en général, de manière à les rendre très-peu figeables, très-limpides et très-blanches.* — BASTIÉ, rue Rébeval, 74, Paris; 3 juin 1874.

103702. — *Appareil destiné à l'essai des alcools pour déterminer la quantité de corps étrangers qui s'y trouvent mélangés.* — BONJOUR, représenté par GUY, rue du faubourg Saint-Martin, 64, Paris; 3 juin 1874.

Ce procédé est caractérisé par deux points principaux :

Le premier, qui est le côté chimique, consiste dans l'emploi d'un réactif qui doit décomposer l'alcool naturel de vin seul, en abandonnant tous les corps étrangers qui pourraient s'y trouver mélangés. Ainsi, si un alcool de grains, de betteraves, etc., se trouvait mélangé avec de l'alcool de vin, le réactif le laisserait intact et on reconnaîtrait de suite que le liquide n'est pas pur.

Le second, qui est le côté mécanique, consiste dans l'appareil avec lequel se fait l'opération.

Pour le côté chimique, le réactif employé est ainsi composé :

3 parties alcool de grain absolu à 96°;

37 parties acétate de plomb, dit extrait de saturne.

Pour le côté mécanique, l'appareil est ainsi composé :

Un ballon ou récipient destiné à introduire, d'une part le liquide à analyser, et de l'autre le réactif, lesquels doivent être intimement mélangés.

Une éprouvette permettant de connaître préalablement la force du liquide à essayer.

Un flacon contenant le réactif dont la quantité variera suivant le degré de force des liquides à essayer.

(Des tables dressées *ad hoc* servent à indiquer la quantité du réactif qui devra être employé).

A l'intérieur du ballon ou récipient, est disposé un appareil mélangeur quelconque.

A la partie inférieure est placé un serpentín communiquant avec un récipient dans lequel doit passer la liqueur.

Un filtre fonctionnant par pression au moyen d'une vis, sert à purifier cette liqueur autant que possible.

Un robinet placé à la partie inférieure de ce récipient permet, après sa filtration, de le déverser dans un autre vase où cette liqueur achève de se purifier par décantation.

Enfin, au sortir de ce dernier et au moyen d'un robinet, on la laisse tomber dans une éprouvette graduée pour être pesée d'une façon exacte par la balance disposée en contre-bas.

103712. — *Appareil à filtration continue employé au chauffage de l'huile par la vapeur ou par l'eau chaude sous forte pression.* — FOUCHÉ, rue des Écluses-Saint-Martin, 30, Paris ; 1<sup>er</sup> juin 1874.

103714. — *Ensemble de dispositions propres à amener le chauffage et le refroidissement rapides et méthodiques des carcaises de verreries ou autres fours combinés.* — GRELLEY, rue de la Gare, 1, Saint-Denis (Seine) ; 2 juin 1874.

103738. — *Procédé pour le traitement des corps gras, ayant rapport aux produits élémentaires, principalement pour la fabrication d'un simili-beurre.* — CHEVALIER, rue Bergère, 3, Paris ; 3 juin 1874.

Ce procédé consiste :

1° Dans le traitement des graisses en branche, lorsqu'elles sont altérées, par le permanganate de potasse employé seul ou en combinaison avec d'autres corps, dans le but de désinfecter les graisses ;

2° Dans l'obtention de la graisse par le traitement des graisses en branche en deux fontes, dont la première a pour objet de réaliser la formation de l'acide carbonique à l'état naissant, et la seconde de faire agir l'alcool sur la graisse refondue, de manière à abaisser son degré de fusion.

103750. — *Système perfectionné de maltage pneumatique.* — GALLAND, représenté par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris ; 2 juin 1874. — (Voir t. XXIV, p. 320.)

103751. — *Emploi de corps réducteurs et purificateurs dans les diverses méthodes de fabrication des aciers et des fers homogènes.* — GARNIER, boulevard Magenta, 35, Paris ; 5 juin 1874.

Cette invention a pour but :

1° L'emploi des chlorures de silicium avec ou sans mélange de gaz chlore pour désoxyder et purifier les fers fondus, dans le convertisseur Bessemer, sur soles fixes, sur soles mobiles ;

2° La fabrication des chlorures de silicium au moyen de la silice tirée des scories de forges ou silicates hydratés naturels ; en faisant passer un courant de chlore sur un mélange chauffé de silice gélatineuse et de matières charbonneuses.

103762. — *Méthode pour la fabrication et la conservation de la bière.* — RESSÉJAC, élisant domicile chez JAIBERT; 42, rue Richer, Paris; 4 juin 1874.

103784. — *Nouveau procédé de préparation de matières colorantes bleues directement solubles dans l'eau.* — DE LAIRE, élisant domicile chez DE LAIRE, à la Clavière, commune d'Éguzon (Indre); 27 juin 1874.

Ce procédé comprend deux opérations distinctes :

Dans la première on prépare les combinaisons sulfoconjuguées des monamines secondaires aromatiques ou des monamines tertiaires mixtes, c'est-à-dire à la fois aromatiques et alcooliques.

Dans la seconde on transforme les combinaisons sulfoconjuguées obtenues en matières colorantes bleues.

Les monamines secondaires aromatiques dont les sulfodérivés peuvent être transformés en bleus plus ou moins violets ou plus ou moins verts sont :

La diphenylamine, la ditoluyldiamine  $\beta$ , les phényltoluyldiamines  $\alpha$  et  $\beta$ , les mélanges en proportions diverses de ces différentes monamines secondaires avec la ditoluyldiamine  $\alpha$ .

Les monamines tertiaires mixtes sont :

La méthyldiphenylamine, l'éthyldiphenylamine, la méthylditoluyldiamine  $\beta$ , les méthylphényltoluyldiamines  $\alpha$  et  $\beta$ , et enfin les mélanges de ces monamines tertiaires avec les monamines secondaires aromatiques précédemment citées.

*Préparation des combinaisons sulfoconjuguées.* — Cette préparation ne présente aucune difficulté. Elle s'effectue en maintenant plusieurs heures à une température qui varie suivant la monamine employée, mais toujours comprise entre 100° et 160°, une molécule de cette monamine avec une, deux, trois, quatre molécules d'acide sulfurique à 66°.

Par exemple la monosulfométhyldiphenylamine s'obtient facilement en chauffant trois ou quatre heures vers 130° deux parties en poids de méthyldiphenylamine avec une partie en poids d'acide sulfurique à 66°.

Le dérivé sulfurique correspondant de la diphenylamine exige pour sa préparation un temps plus long, 10 heures environ, et une température plus élevée.

*Préparation des matières colorantes bleues.* — Les dérivés sulfoconjugués des monamines aromatiques, secondaires ou ter-

tiaires mixtes énumérées ci-dessus, se transforment en matières colorantes bleues solubles dans l'eau lorsqu'on les chauffe avec de l'acide oxalique à une température comprise entre  $110^{\circ}$  et  $125^{\circ}$ . La réaction exige un temps assez long pour être complète.

Ainsi, avec les méthylidiphénylamines sulfuriques, voici comment il convient d'opérer :

Méthylidiphénylamine sulfurique.... 1 partie.  
Acide oxalique cristallisé..... 2 parties.

et l'on a soin que la température se maintienne aux environs de  $120^{\circ}$ . Dès qu'elle a atteint  $112^{\circ}$ , la réaction commence, une coloration verte qui passe rapidement au bleu se manifeste. Au bout de vingt-quatre heures, la masse tout entière est d'un beau bleu mordoré, soluble dans l'eau et pouvant servir directement à la teinture. On peut aussi le purifier par un des procédés déjà connus dans l'industrie et employés pour la purification des bleus de rosaniline solubles.

Il est évident qu'au lieu de préparer et de purifier d'abord, comme il vient d'être dit, les dérivés sulfuriques des monamines secondaires aromatiques et tertiaires mixtes, pour faire réagir ensuite sur ces dérivés l'acide oxalique, on peut immédiatement faire réagir le mélange des acides sulfurique et oxalique, dans des proportions convenables, sur les monamines secondaires ou tertiaires indiquées. On obtient ainsi des bleus identiques aux précédents, bien que moins purs.

Ainsi, en chauffant pendant vingt-quatre heures à une température comprise entre  $112^{\circ}$  et  $120^{\circ}$  :

Méthylidiphénylamine..... 2 parties.  
Acide oxalique..... 4 —  
Acide sulfurique à  $66^{\circ}$ ..... 1 —

on obtient au bout du temps indiqué un beau bleu soluble dans l'eau.

103797. — *Procédés de tannage économique des peaux et cuirs de toutes espèces.* — BEAUDET frères, représentés par THIRION, 95, boulevard Beaumarchais, Paris ; 10 juin 1874.

Les manipulations indiquées sont :

1<sup>o</sup> Le trempage préalable des cuirs nettoyés en rivière dans une solution d'acide gallique qui en opère le gonflement ;

2<sup>o</sup> L'adjonction d'une proportion de glycérine dans le bain dans lequel on immerge les cuirs avant leur mise en fosses ;

3° La préparation à froid et à grande eau des liquides chargés de tannin et l'arrosage des peaux pendant leur séjour dans les fosses, au moyen d'un mélange formé de ce liquide, préparé à froid, et d'une partie déterminée de ce même liquide, préalablement porté pendant un certain temps à l'ébullition dans un vase ouvert;

4° La préparation d'extraits spéciaux d'une astringence styptique, destiné à produire le tannage rapide des peaux et cuirs de toutes espèces.

103798. — *Disposition perfectionnée de fours à verre à vitres.* — BÆTIUS, représenté par BRADÉ, 47, rue des Tournelles, Paris; 8 juin 1874.

103800. — *Procédé de carbonisation et de soufrage par injection des allumettes en bois.* — BORDET, à Trelazé (Maine-et-Loire); 27 juin 1874.

103805. — *Perfectionnement dans la fabrication de levûre en poudre et de farine préparée levant d'elle-même.* — EASTWICK, repr. par ARMENGAUD jeune, 45, rue Saint-Sébastien, Paris; 6 juin 1874.

103806. — *Fabrication et emploi d'un nouveau ciment préparé avec le plâtras et le carbonate de soude.* — GAUDIN, 13, rue de Vaugirard, Paris; 8 juin 1874.

L'inventeur expose que la raison pour laquelle le plâtras (plâtre qui a déjà été employé) ne peut plus servir de nouveau, après une nouvelle cuisson, provient de l'extrême rapidité de sa prise, qui est pour ainsi dire instantanée.

En gâchant le plâtras recuit avec des dissolutions salines en place d'eau pure, il est susceptible de prendre comme le plâtre ordinaire. Les solutions alcalines sont les plus efficaces; le prix peu élevé du carbonate de soude lui fait donner la préférence.

L'action de ce dernier devient surtout importante lorsqu'on calcine le plâtras au rouge après l'avoir imprégné dans une solution de carbonate de soude. Le plâtras pulvérisé et gâché avec de l'eau ne commence à prendre qu'au bout de deux ou trois heures et offre les avantages des meilleurs ciments.

103807. — *Appareil pour le séchement de l'orge germée, du blé, des fruits, de la tourbe et pour la germination du blé, de l'orge, etc.* — GECMEN et ZBORIL, repr. par DONNER, 60, rue de la Victoire, Paris; 20 mai 1874.

103816. — *Presse à noir en pots pour calcination en vase clos.* — MATROT et GUILLAUME, le premier à Paris, rue de la Roquette, 47, et le deuxième, chemin des Gardinoux, à Aubervilliers (Seine); 8 juin 1874.

103817. — *Procédé perfectionné pour extraire l'essence du goudron minéral et autre, et des matières résineuses, ainsi que l'alcool, de toutes les matières pouvant en produire.* — MENNESSON-LEBON, Juzennecourt (Haute-Marne), 20 juin 1874.

103818. — *Perfectionnements apportés aux appareils à produire le froid.* — MIGNON et ROUANT, 149 et 151, rue Oberkampf, Paris; 8 juin 1874.

Ces perfectionnements portent principalement sur des méthodes de rectification :

La première méthode consiste à éviter, dans les appareils à marche continue, la restitution du liquide enrichi dans la chaudière qui produit le gaz volatil susceptible d'être liquéfié.

La deuxième méthode est basée sur l'emploi des absorbants, qui permettent de séparer le gaz volatil des vapeurs qui accompagnent la distillation; enfin les détails indiqués dans les dessins permettant d'arriver à sa séparation.

103819. — *Fabrication de vinaigre.* — PEZEYRE, repr. par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin, Paris; 6 juin 1874.

Ce procédé consiste à utiliser les vinasses auxquels on ajoute des matières sucrées puis de les faire fermenter afin de leur rendre l'alcool, ou d'ajouter directement de l'alcool.

Le vinaigre ainsi produit possède les mêmes propriétés que celui produit directement avec le vin.

103820. — *Engrais nouveau.* — PEZEYRE, repr. par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin, Paris; 8 juin 1874.

Emploi des vinasses comme engrais.

103829. — *Procédé permettant d'employer industriellement au chauffage des chaudières, des fours divers, au chauffage domestique et autres usages analogues, des combustibles tels que : escarbilles, débris de coke et de charbon de bois, fines de houilles maigres, etc.* — ZÉDÉ, repr. par LAURENT, 15, place Vendôme, Paris; 10 juin 1874.

103831. — *Touries et ballons faits au moule et destinés aux*

*produits chimiques.* — BERTIN, Armentières, commune de la Chapelle-aux-Pots (Oise) ; 25 février 1874.

Les touries et ballons sont faits au moule et sans désemparer, ce qui devra leur donner plus de solidité que les produits qu'ils remplacent, qui étaient faits de plusieurs morceaux superposés et fabriqués à plusieurs jours d'intervalle.

103833. — *Fabrication des sels ammoniacaux (autres que le sulfate) et particulièrement du phosphate d'ammoniaque.* — CHEVALET, rue de Paris, 96, Troyes (Aube) ; 2 juillet 1874.

Ce procédé consiste à faire réagir l'acide sulfurique étendu et en certaine proportion sur les phosphates de chaux réduits en poudre fine ; puis de faire passer dans la masse un courant de gaz ammoniac.

103844. — *Moyen perfectionné d'obtenir des essences, parfums et teintures par la distillation dans le vide, des fleurs, feuilles, racines, graines et autres matières.* — HARRIS, repr. par FONTNELLE, 52, rue Basse-du-Rempart, Paris ; 11 juin 1874.

103858. — *Procédé de destruction des insectes nuisibles à l'agriculture et spécialement du phylloxera, au moyen de l'insufflation, dans le sol, d'air empoisonné par son passage au travers du phosphore de calcium, ou de divers carbures d'hydrogène.* — ROHART, 55, rue Legendre, Paris ; 11 juin 1874.

103860. — *Procédé de métallurgie applicable à l'extraction de la plupart des métaux usuels qui se trouvent à l'état de sulfures simples ou composés, de sulfo-antimoniures, d'arséniures, d'antimoniures, etc.* — TABOURIN et JOANNON, quai de Pierre-Scize, 1, Lyon (Rhône) ; 27 juin 1874.

Ce procédé comprend :

1° La combustion et la volatilisation des éléments accessoires de ces minerais à l'aide d'un courant d'air forcé, froid ou chaud ;

2° L'oxydation plus ou moins complète des métaux à extraire selon leur degré d'oxydabilité ;

3° La réduction, à l'aide du charbon ou de gaz réducteurs, des produits utiles à l'oxydation ;

4° La préparation directe des métaux précieux par la combustion et la volatilisation des éléments accessoires qui les accompagnent ;

5° L'appareil nécessaire à la réalisation industrielle des diverses opérations de ce procédé.

103876. — *Disposition de séchoir propre au séchage des colles fortes, colles d'os, colles communes, etc.* — GENESTE fils et HERSCHER frères, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris; 13 juin 1874.

103884. — *Procédé d'oxydation du plomb et application de l'oxyde obtenu par ce nouveau procédé aux fabrications de céruse, minium, cristal, etc.* — NOROY, repr. par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin, Paris; 12 juin 1874.

Ce brevet relate l'action de la vapeur d'eau sur le plomb porté à une température suffisamment élevée; le protoxyde de plomb ainsi obtenu est séparé, par un simple lavage à l'eau, du plomb métallique.

103886. — *Fabrication du fer et de l'acier et fours s'y rapportant.* — PECKHAM, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris; 16 juin 1874.

103930. — *Procédé pour la conservation de la viande fraîche de bœuf, mouton, veau et agneau.* — ALCIATORE, rue des Ferrats, 20, Marseille (Bouches-du-Rhône); 8 juillet 1874.

103972. — *Matières colorantes bleues dérivées de l'éthyle-diphénylamine et de l'amyle-diphénylamine (monamines tertiaires mixtes).* — Ch. GIRARD, 20, rue des Écoles, Paris; 19 juin 1874.

Ces monamines tertiaires mixtes se transforment, sous l'influence d'un grand nombre d'agents oxydants ou déshydrogénants, en matières colorantes. Parmi ces agents, je signalerai particulièrement, pour transformer ces bases en matières colorantes bleues, l'acide oxalique, soit que l'on fasse réagir ce dernier sur la base prise à l'état de pureté, soit qu'on le fasse réagir sur le mélange des bases entre elles.

Dans une cornue en fonte émaillée, chauffée au bain d'huile, je maintiens, à une température de 110 à 115°, pendant dix à quinze heures, un mélange de 10 kilogrammes de méthyle-diphénylamine et 20 à 30 kilogrammes d'acide oxalique. Pendant la réaction, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un peu d'acide formique. La masse devient épaisse et entièrement mordorée. On coule la masse dans cet état et on procède à sa purification.

En employant l'éthyle-diphénylamine, on obtient un bleu plus riche en nuance qu'avec la méthyle-diphénylamine; avec l'amyle-di-



phénylamine, le bleu est beaucoup plus net que celui obtenu avec les autres bases.

Pour purifier les matières colorantes préparées avec ces différentes bases, j'enlève d'abord l'excès d'acide oxalique par des lavages à l'eau, puis l'excès des monamines tertiaires mixtes par des traitements à l'alcool étendu d'eau, au pétrole ou à l'éther, véhicules dans lesquels le bleu est à peine soluble, et même complètement insoluble.

Le bleu, ainsi purifié, peut être livré à l'industrie; il est soluble dans l'alcool concentré, l'acide acétique, etc.

Ces différentes matières colorantes bleues, chauffées pendant quelques heures avec 2 à 5 parties d'acide sulfurique concentré, à 100 ou 110° degrés, suivant les combinaisons que l'on désire préparer, fournissent des acides sulfoconjugués dont les sels d'ammoniaque, de soude ou de potasse sont solubles dans l'eau.

Ils s'appliquent très-facilement en teinture sur la soie, la laine et le coton.

En résumé, j'entends breveter la transformation des monamines tertiaires mixtes, méthyle-diphénylamine, éthyle-diphénylamine, amyle-diphénylamine, en matières colorantes bleues au moyen de l'acide oxalique.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Recherches synthétiques sur le groupe urique;**  
par M. Edouard GRIMAUX.

Les recherches classiques de Liebig et Wöhler, et les travaux plus récents de M. Baeyer, ont fait connaître la constitution des dérivés de l'acide urique. Ces composés sont considérés aujourd'hui comme des uréides renfermant des résidus diatomiques d'acides polybasiques. Ils peuvent être divisés en deux groupes : les uns se rattachant à des acides à 3 atomes de carbone (acides malonique, mésoxalique, tartronique), les autres formés par une oxydation plus avancée, et dérivant d'acides à 2 atomes de carbone (acides glycolique, oxalique, etc.).

Les relations de ces divers composés ont été établies par de remarquables recherches ; de nouveaux produits de transformation ont été découverts, et la série urique est devenue une des plus riches de la chimie organique.

Mais, jusqu'à présent, ces corps étaient restés isolés des autres séries et leur synthèse avait été à peine ébauchée. Bien plus, il n'avait été obtenu aucune uréide d'une constitution analogue à celle des termes de la série urique, et pouvant s'y rattacher par des produits communs de dédoublement.

M. Baeyer, le premier, dans le cours de ses brillants travaux, prépara synthétiquement, au moyen de la tribromacétylurée, un corps du groupe parabanique, l'hydantoïne, produit de réduction de l'allantoïne (1).

Plus tard, M. Henry (2), faisant réagir le chlorure d'éthyle-oxa-lyle sur l'urée, obtint l'oxalurate d'éthyle, et j'ai montré ensuite que l'acide oxalurique se convertit en acide parabanique sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore (3).

(1) A. Baeyer, *Annalen der Chemie und. Pharm.*, t. cxix, p. 126.

(2) L. Henry, *Deutsche chemische Gesellschaft* (1871), t. iv, p. 644.

(3) E. Grimaux, *Bulletin de la Soc. chim.* (1874), t. xxi, p. 107.

D'un autre côté, MM. Emmerling et Jacobsen ont préparé, à l'aide d'une combinaison de cyanogène et d'ammoniaque, un composé qu'ils ont identifié avec l'acide mycomélique (1).

Malgré leur intérêt, ces synthèses isolées ne présentent aucun caractère général.

Voulant tenter la synthèse des dérivés de l'acide urique, il m'a paru plus avantageux d'attaquer le problème par une voie détournée. J'ai pensé qu'il fallait préparer des uréides nouvelles, différentes de celles qui sont déjà connues, mais présentant une constitution analogue et pouvant fournir des produits de dédoublement identiques avec les dérivés uriques eux-mêmes.

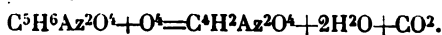
C'est dans ce but qu'a été entrepris un premier travail sur les uréides pyruviques, où sont décrits plusieurs composés se rattachant à l'acide urique par leur transformation finale en acide parabanique, dont la synthèse complète était ainsi réalisée (2).

Je me suis ensuite occupé d'obtenir d'autres uréides synthétiques qui pussent fournir des composés appartenant au groupe plus complexe de l'alloxane.

Dans ce premier mémoire, j'indiquerai les résultats auxquels je suis arrivé actuellement dans cet ordre de recherches.

L'alloxane,  $C^4H^2Az^2O^4$ , n'est autre que la mésoxalylurée ; elle renferme les éléments d'une molécule d'acide mésoxalique  $C^3H^2O^3$  et d'une molécule d'urée,  $COAz^2H^4$ , unies avec élimination de deux molécules d'eau.

Il y a donc lieu de penser qu'une uréide malique (une molécule d'acide malique, plus une molécule d'urée, moins deux molécules d'eau)  $C^5H^6Az^2O^4$ , pourrait se convertir en alloxane par une oxydation convenable, suivant l'équation :



A l'appui de cette manière de voir, rappelons que l'acide malique se convertit par l'oxydation en acide malonique (Dessaignes). La malyturée  $C^5H^6Az^2O^4$  pourrait donc fournir, par une réaction parallèle, la malonyturée  $C^4H^4Az^2O^3$  (acide barbiturique de

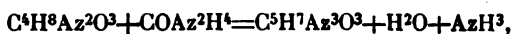
(1) Emmerling et Jacobsen, *Deut. chem. Gesellsch.* (1871), t. iv, p. 947.

(2) E. Grimaux, *Bull. de la Soc. chim.* (1875), t. xxiii, p. 49.

Baeyer); et cette malonylurée se convertirait en alloxane par une oxydation plus avancée.

J'ai réussi à obtenir l'uréide malique  $C^5H^6Az^2O^4$  au moyen des réactions suivantes :

L'asparagine (amide amido-succinique), chauffée avec de l'urée s'y unit avec élimination d'eau et d'ammoniaque :



### Asparagine.

**Urée.**

**Amide  
malyuréique.**

et ce nouveau composé, tout à la fois amide et urée composée, se transforme en uréide malique  $C^5H^6Az^2O^4$ , par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium.



**Amide  
malyuréique.**

**Acide  
malyurétique.**

C'est cet acide malyurique que j'ai soumis à l'action des agents oxydants, dans le but de le transformer en alloxane, suivant l'équation indiquée plus haut, ou même en malonylurée.

L'acide azotique, le permanganate de potasse n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

J'ai eu recours alors à l'action du brome, soit seul, soit en présence de l'eau. Dans ces conditions, la réaction est complexe, et les produits varient, suivant la proportion du réactif, le temps de chauffe, etc. Il m'a été possible d'isoler divers composés bromés dont j'ai étudié les réactions. Jusqu'à présent, je n'ai pas réalisé leur transformation en alloxane, mais quelques-uns de ces dérivés se transforment en une matière pourpre présentant tous les caractères physiques et chimiques de la murexide.

Ce sont donc l'asparagine uréique, ou mieux, amide malyurique  $C^5H^7Az^3O^3$ , l'acide malyurique  $C^5H^6Az^2O^4$ , et les corps dérivés de ce dernier par l'action du brome qui seront décrits dans ce mémoire.

### AMIDE MALYLURÉIQUE.

L'amide malyuréique,  $C^5H^7Az^3O^3$ , constitue le produit de réaction de l'asparagine et de l'urée. Pour l'obtenir, on mélange intimement 2 parties d'asparagine avec 1 partie d'urée et l'on chauffe le tout à  $125^\circ$  pendant une douzaine d'heures. La masse entre en fusion, dégage de l'ammoniaque et finit par se solidifier entièrement en se colorant en noir. On reprend le tout par un

poids d'eau bouillante égal à environ 2 fois le poids de l'asparagine mise en réaction, on fait bouillir avec un peu de noir animal et l'on filtre. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux colorés qui sont purifiés par de nouvelles cristallisations en présence de noir animal, mais qui gardent toujours une légère teinte jaune, si leur production a eu lieu à une température supérieure à 125°.

Ce sont des rhomboédres aigus, brillants, solubles dans environ cinq fois leur poids d'eau à 100°, très-peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther, fusibles en se décomposant entre 230 et 235°.

Le rendement est faible, car il ne dépasse pas 50 % du poids de l'asparagine employée. Il se produit en même temps une matière d'un jaune brun, présentant une fluorescence verte, très-soluble dans l'eau, et dont la solution, évaporée lentement, abandonne une masse gommeuse où apparaissent quelques cristaux. Cette substance, dont je n'ai pas encore déterminé la nature, résulte de l'action de l'urée sur l'amide malyurique déjà formée. Je l'ai reproduite en effet, en chauffant à 125°, un peu d'amide malyurique pure avec de l'urée.

L'amide malyurique, bouillie avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, donne un sel d'ammonium et de l'acide malyurique  $C^5H^6Az^2O^4$ .

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes, faites sur des échantillons séchés à 100°.

- I. Mat. : 0,203 . — Acide carbon. : 0,397. — Eau : 0,094.  
 II. Mat. : 0,3175. — Acide carbon. : 0,447. — Eau : 0,131.  
 III. Mat. : 0,3005. — Acide carbon. : 0,425. — Eau : 0,123.  
 IV. Mat. : 0,291 . — Azote : 68<sup>cc</sup>,4. — Temp. : 13°,0. — Haut. : 756,0  
 V. Mat. : 0,319 . — Azote : 75<sup>cc</sup>,7. — Temp. : 24°,5. — Haut. : 759,5

|              | I.    | II.   | III.  | IV.  | V.   | $C^5H^7A,^{30}6$ |
|--------------|-------|-------|-------|------|------|------------------|
| Carbone.. :  | 38,25 | 38,39 | 38,68 | .... | .... | 38,21            |
| Hydrogène :  | 3,79  | 4,58  | 4,55  | .... | .... | 4,45             |
| Azote..... : | ....  | ....  | ....  | 27,5 | 26,4 | 26,75            |
| Oxygène.. :  | ....  | ...   | ....  | .... | .... | 30,59            |
|              |       |       |       |      |      | 100,00           |

#### ACIDE MALYLURIQUE.

On prépare l'acide malyurique  $C^5H^6Az^2O^4$ , en faisant bouillir l'amide précédente avec 4 fois son poids d'acide chlorhydrique ;

on concentre à consistance pâteuse, puis on finit l'évaporation au bain-marie jusqu'à expulsion totale de l'acide chlorhydrique.

La masse sèche étant reprise par 3 fois son poids d'eau bouillante, la solution abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide malyurétique, tandis que le chlorure d'ammonium reste en solution. On purifie l'acide par de nouvelles cristallisations en présence du noir animal.

L'acide malyurétique se présente sous la forme de prismes blancs ou légèrement teintés en jaune, brillants, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans 4 fois leur poids d'eau à 100°, fondant entre 215 et 220° en se détruisant.

Séché à 100°, il a donné l'analyse :

- I. Mat. : 0,286. — Acide carbon. : 0,3995. — Eau : 0,100.  
 II. Mat. : 0,306. — Acide carbon. : 0,427. — Eau : 0,108.  
 III. Mat. : 0,271. — Azote : 43<sup>cs</sup>,2. — Temp. : 15°. — Haut : 757<sup>mm</sup>,5.

|            | I.    | II.   | III.  | C <sup>5</sup> H <sup>6</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
|------------|-------|-------|-------|--------------------------------------------------------------|
| Carbone... | 38,09 | 38,05 | ....  | 37,97                                                        |
| Hydrogène: | 3,88  | 3,92  | ....  | 3,79                                                         |
| Azote..... | ..... | ..... | 18,50 | 17,72                                                        |
| Oxygène... | ..... | ..... | ..... | 40,52                                                        |
|            |       |       |       | <hr/> 100,00                                                 |

Sa solution rougit le papier de tournesol, et décompose les carbonates avec effervescence. Excepté le sel d'argent, tous les malyurates sont solubles.

Le sel de baryum obtenu par l'action de l'acide sur le carbonate de baryum, et la concentration de la solution dans le vide, se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, amorphe, renfermant (C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>)<sup>2</sup>Ba + H<sup>2</sup>O.

I. 0,314 de ce sel ont fourni 0,156 de sulfate de baryum.

II. 0,473 ont fourni 0,233 de sulfate.

| Trouvé. | I.   | II.  | Calculé. |
|---------|------|------|----------|
| Ba %.   | 29,2 | 28,7 | 28,7     |

Traité à l'ébullition par l'acide azotique ordinaire, l'acide n'est que très-faiblement attaqué. Par l'action prolongée de l'acide azotique fumant, il fournit de très-petites quantités d'un dérivé nitré, formant de fines aiguilles d'un jaune pâle, se colorant en jaune par les alcalis, d'une saveur sucrée, se décomposant à 188° avec explosion; mais la plus grande partie de l'acide malyurétique est détruite par l'acide azotique fumant, et la production du corps

nitré est si faible qu'il n'a pas été possible de le purifier suffisamment pour arriver à des analyses concordantes.

L'action du permanganate de potasse sur l'acide malyturique n'est pas plus avantageuse : la molécule se détruit entièrement, et je n'ai pu isoler du produit de la réaction qu'un peu d'oxalate de potasse.

Le brome, à 100°, soit seul, soit en présence de l'eau, réagit très-bien sur l'acide malyturique et fournit des dérivés nombreux.

*Action du brome sur l'acide malyturique.*

Lorsqu'on chauffe à 180°, pendant 24 heures, 1 partie d'acide malyturique avec 4 parties de brome et 5 parties d'eau, le brome disparaît, et, à l'ouverture des tubes, on constate un dégagement de gaz carbonique. Les tubes sont remplis d'une substance cristallisée, légère, que l'on sépare par filtration à la trompe, et qu'une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante rendent parfaitement pure. Ce corps renferme  $C^9H^4Br^6Az^4O^5, H^2O$ .

Le liquide, d'où il a été extrait, est évaporé au bain-marie jusqu'à expulsion totale des vapeurs d'acide bromhydrique ; le résidu presque entièrement insoluble dans l'eau froide, est lavé avec un peu d'eau, qui enlève de l'acide oxalique et du bromure d'ammonium, provenant d'une décomposition plus avancée, et une trace d'une substance gommeuse, se colorant en rouge pourpre par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque ; cette matière rouge présente l'aspect et les réactions de la murexide.

La portion insoluble dans l'eau froide est reprise par une grande quantité d'eau bouillante jusqu'à dissolution totale ; et, par le refroidissement, il se sépare une poudre blanche, exigeant pour sa dissolution 400 fois son poids d'eau bouillante. Ce corps renferme  $(C^9H^3Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$ .

Enfin les eaux-mères d'où ce corps s'est séparé, étant suffisamment concentrées, laissent déposer une substance confusément cristallisée en paillettes légères, assez solubles dans l'eau ; elle renferme  $C^8H^5BrAz^4O^4$ .

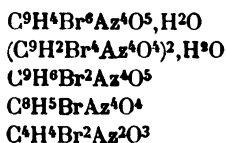
En variant les proportions d'eau et de brome, on obtient des proportions différentes de ces corps, mais il ne se fait pas de composés nouveaux.

Quand on chauffe l'acide malyturique avec du brome sec, il se

produit, outre les corps précédents, deux nouveaux composés, l'un amorphe,  $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ , l'autre très-bien cristallisé,  $C^4H^4Br^2Az^2O^3$ .

Le premier se forme avec une quantité insuffisante de brome, le second avec un poids de brome égal à quatre fois le poids de l'acide et par une chauffe de 48 à 72 heures.

En résumé, l'action du brome sur l'acide malyurique fournit les cinq composés suivants, dont nous établirons plus loin les équations de formation :



Les formules de ces corps ont été déterminées non-seulement par l'analyse, mais surtout par leurs transformations sous l'influence des réactifs.

A l'inspection de ces formules, il est facile de voir que ces composés appartiennent à deux groupes : dans l'un, qui renferme  $C^9$ , une molécule d'acide malyurique a perdu un groupe  $CO^2$  et s'est uni à une autre molécule non modifiée, en même temps que s'est opérée une substitution bromée. Dans l'autre, deux molécules d'acide malyurique se sont unies en perdant  $2CO^2$ , ou bien il s'est formé une uréide simple avec perte de  $CO^2$ , la réaction s'accompagnant toujours d'une substitution bromée.

De plus, il est à remarquer que ces corps bromés ne sont pas tous saturés, et que les corps  $C^9H^6Br^2Az^4O^5$  et  $(C^9H^2Br^4Az^4O^4)^2H^2O$ , présentent avec le corps plus riche en brome  $C^9H^4Br^6Az^4O^5, H^2O$  des rapports analogues à ceux des acides maléiques bromés et des acides bromosucciniques.

*Corps  $C^9H^4Br^6Az^4O^5, H^2O$ .* — Cette diuréide, que l'on peut appeler *malolacturile hexabromé*, car elle renferme des résidus bromés de la malyurée et de l'éthylène-lactylurée, se produit en plus grande quantité par l'action d'un excès de brome en présence de l'eau sur l'acide malyurique. On emploie, pour 1 partie d'acide, 2 parties d'eau et 4 parties de brome. Après 24 heures de chauffe, à  $100^\circ$ , on laisse refroidir, on filtre à la trompe, et l'on recueille un corps déjà très-blanc, que l'on fait recristalliser une ou deux fois dans 30 parties d'eau bouillante.

Sa production est représentée par l'équation :





Le malolacturile hexabromé se sépare sous la forme de paillettes très-légères, d'un aspect nacré, d'un toucher talqueux. Peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide, il se dissout dans 35 fois son poids d'eau bouillante environ.

A 150°, il n'a rien perdu de son poids ; il fond à 250° en se décomposant et donne à la distillation sèche du charbon et du bromoforme.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes :

- I. Mat. : 0,4935. — Acide carbon. : 0,2575. — Eau : 0,05.  
 II. Mat. : 0,295. — Acide carbon. : 0,161. — Eau : 0,032.  
 III. Mat. : 0,308. — Acide carbon. : 0,160. — Eau : 0,027.  
 IV. Mat. : 0,311. — Acide carbon. : 0,160. — Eau : 0,029.  
 V. Mat. : 0,310. — Acide carbon. : 0,163. — Eau : 0,026.  
 VI. Mat. : 0,242. — Bromure d'argent : 0,396.  
 VII. Mat. : 0,289. — Bromure d'argent : 0,435.  
 VIII. Mat. : 0,313. — Bromure d'argent : 0,474.  
 IX. Mat. : 0,345. — Azote : 21<sup>cc</sup>,8. — Temp. : 13°. — Haut. : 754<sup>mm</sup>.  
 X. Mat. : 0,307. — Azote : 19<sup>cc</sup>,4. — Temp. : 11°. — Haut. : 762<sup>mm</sup>.  
 XI. Mat. : 0,2995. — Azote : 19<sup>cc</sup>. — Temp. : 16°. — Haut. : 7615<sup>mm</sup>.

|            | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Carbone... | 14,23 | 14,87 | 14,16 | 14,03 | 14,33 |      |
| Hydrogène. | 1,12  | 1,20  | 0,98  | 1,03  | 0,93  |      |
|            | VI.   | VII.  | VIII. | IX.   | X.    | XI.  |
| Brome..... | 64,44 | 64,22 | 64,49 | ....  | ....  | .... |
| Azote..... | ....  | ....  | ....  | 7,06  | 7,38  | 7,42 |

La formule  $C^9H^4Br^6Az^4O^5, H^2O$  exige :

|                |              |
|----------------|--------------|
| Carbone.....   | 14,47        |
| Hydrogène..... | 0,80         |
| Brome.....     | 64,34        |
| Azote.....     | 7,23         |
| Oxygène.....   | 13,16        |
|                | <hr/> 100,00 |

Le malolacturile bromé n'est pas attaqué par l'acide azotique, même à l'ébullition.

Les alcalis, au contraire, le détruisent avec la plus grande facilité ; il suffit de l'arroser avec quelques gouttes de potasse pour apercevoir tout de suite un trouble laiteux dû à la production de

bromoforme, et, dans la solution, on constate la présence de brome et d'oxalate de potassium.

Le brome, à 100°, est sans action sur lui. Chauffé à la même température avec 10 fois son poids d'acide bromhydrique, il est lentement décomposé : après trois jours, plus de la moitié a disparu, les tubes renferment du brome libre, et si l'on évapore la solution au bain-marie, on obtient un résidu insoluble dans l'eau froide, présentant la composition et les caractères du corps  $(C^9H^2Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$ , dont la description vient ci-après. Cette transformation peut être représentée par l'équation :



La réaction inverse peut également se produire, et quand on chauffe le second terme de l'équation avec un excès de brome et de l'eau, il donne du malolacturile hexabromé.

*Corps*  $(C^9H^2Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$ . — Ce corps se produit en même temps que le précédent dans l'action de 4 parties de brome en présence de l'eau sur l'acide malyurique, et se trouve dans les eaux-mères bromhydriques.

On l'obtient en plus grande quantité en employant seulement 3 parties de brome, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide. La solution, filtrée pour la débarrasser d'une petite quantité de malolacturile bromé est évaporée à siccité au bain-marie et le résidu est repris par 400 fois son poids d'eau bouillante.

Par le refroidissement le nouveau composé se sépare sous la forme d'une poudre blanche, légère, à reflets chatoyants, ne se décomposant qu'à une haute température, et sans entrer préalablement en fusion.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

- I. Mat. : 0,317. — Acide carbon. : 0,219. — Eau : 0,0285.
- II. Mat. : 0,3245. — Acide carbon. : 0,223. — Eau : 0,023.
- III. Mat. : 0,240. — Acide carbon. : 0,166. — Eau : 0,021.
- IV. Mat. : 0,286. — Acide carbon. : 0,1955. — Eau : 0,022.
- V. Mat. : 0,345. — Azote : 28°, 8. — Temp. : 12°, 8. — Haut. : 761<sup>mm</sup>.
- VI. Mat. : 0,284. — Azote : 23°, 9. — Temp. : 15°. — Haut. : 768<sup>mm</sup>.
- VII. Mat. : 0,317. — Azote : 26°, 2. — Temp. : 17°, 2. — Haut. : 766<sup>mm</sup>, 5.
- VIII. Mat. : 0,2955. — Bromure d'argent : 0,369.
- IX. Mat. : 0,312. — Bromure d'argent : 0,413.
- X. Mat. : 0,264. — Bromure d'argent : 0,359.
- XI. Mat. : 0,2875. — Bromure d'argent : 0,390.

XII. Mat. : 0,310. — Bromure d'argent : 0,4355.

XIII. Mat. : 0,287. — Bromure d'argent : 0,392.

|            | I.    | II.   | III.  | IV.   |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Carbone... | 18,83 | 18,74 | 18,86 | 18,63 |       |       |
| Hydrogène. | 0,99  | 0,78  | 0,97  | 0,83  |       |       |
|            | V.    | VI.   | VII.  |       |       |       |
| Azote..... | 9,86  | 9,88  | 9,96  |       |       |       |
|            | VIII. | IX.   | X.    | XI.   | XII.  | XIII. |
| Brome..... | 38,70 | 56,62 | 57,86 | 57,72 | 58,27 | 58,03 |

La formule  $C^9H^4Br^4Az^4O^5$  exige :

|                |              |
|----------------|--------------|
| Carbone.....   | 19,01        |
| Hydrogène..... | 0,70         |
| Brome.....     | 56,33        |
| Azote.....     | 9,68         |
| Oxygène.....   | 14,28        |
|                | <hr/> 100,00 |

Elle rend compte parfaitement des relations de ce corps avec le malolacturile hexabromé qui renferme  $Br^2$  et  $H^2O$  en plus, et qu'il fournit par l'action du brome et de l'eau. Mais si les dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote sont concordants, les analyses de brome fournissent un grand excès, de 2 % environ.

Aussi semble-t-il préférable de représenter les analyses précédentes par la formule  $C^{18}H^6Br^3Az^4O^9$ , que l'on peut écrire  $(C^9H^3Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$ . Cette formule exige :

|                |              |
|----------------|--------------|
| Carbone.....   | 19,32        |
| Hydrogène..... | 0,53         |
| Brome.....     | 57,24        |
| Azote.....     | 10,00        |
| Oxygène.....   | 12,91        |
|                | <hr/> 100,00 |

Il est difficile cependant d'affirmer l'une ou l'autre de ces formules, car malgré de nombreuses purifications et la concordance des dosages, on ne saurait être assuré de la pureté absolue de composés amorphes.

Il est à remarquer que ce corps ne préexiste pas dans la solution bromhydrique d'où on l'a retiré, et qu'il doit prendre naissance pendant l'évaporation, par le dédoublement d'un composé intermédiaire.

En effet on en obtient 2 grammes de 20 grammes de la solu-

tion bromhydrique, et ces 2 grammes, une fois isolés, exigent 400 fois leur poids d'eau à l'ébullition pour se dissoudre. On pouvait croire alors que la solubilité du corps était due à la présence de l'acide bromhydrique, mais une expérience directe a montré que cette hypothèse n'était pas fondée.

Traité par l'acide azotique, le corps  $(C^9H^3Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$  fournit un dérivé nitré jaune; avec les alcalis, il ne donne ni acide oxalique, ni bromoforme, mais il présente d'intéressantes réactions, qui ont été étudiées, avec l'eau de baryte et l'ammoniaque.

Chauffé doucement avec un peu d'eau de baryte, il donne un sel de baryum violet, qui a l'aspect du dialurate de baryum, et qui devient blanc par l'ébullition. Ce sel de baryum violet, chauffé à siccité avec quelques gouttes d'acide azotique, fournit un résidu qui se colore en pourpre par l'addition d'ammoniaque. Cette matière pourpre présente non-seulement la teinte de la murexide, mais encore possède les réactions suivantes, considérées comme caractéristiques : elle se colore en bleu par la potasse, précipite en jaune les sels de zinc, et donne un précipité rose avec l'acétate mercurique.

L'ammoniaque fournit des résultats analogues. Le corps  $(C^9H^3Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$  ne se dissout dans l'ammoniaque que lentement et par une ébullition prolongée. La solution, évaporée au bain-marie à siccité, laisse un résidu brun qui est traité par quelques gouttes d'acide azotique à chaud. Il reste une matière incolore, mélange d'azotate d'ammonium et d'un nouveau corps non isolé, dont la solution présente les réactions suivantes : avec l'ammoniaque à chaud, elle donne de la murexide; avec la baryte, un précipité blanc qui se colore en violet à l'air; avec la potasse, un précipité blanc qui peu à peu devient pourpre. Ces diverses réactions sont celles de l'acide dialurique.

*Corps*  $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ . — Ce composé est en petites paillettes légères, jaunes, facilement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il se produit en faible quantité quand on chauffe à sec, pendant 24 heures, 2 parties de brome et 1 partie d'acide malylurique. Comme il est impossible d'être sûr de l'homogénéité d'une telle substance, on l'a soumise à l'analyse après une première cristallisation, puis on l'a fait recristalliser et on l'a analysée de nouveau. Les résultats sont assez concordants :

I. Matière : 0,304. — Acide carbon. : 0,2965. — Eau : 0,047.

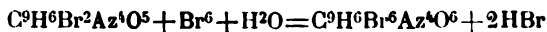
II. Matière : 0,298. — Acide carbon. : 0,297. — Eau : 0,044

|                | I.    | II.   |
|----------------|-------|-------|
| Carbone.....   | 26,59 | 27,10 |
| Hydrogène..... | 1,71  | 1,64  |

La formule  $C^9H^6Br^3Az^4O^5$  exige :

|                |         |
|----------------|---------|
| Carbone.....   | = 26,34 |
| Hydrogène..... | = 1,41  |

Les analyses seraient insuffisantes pour faire adopter une formule, aussi celle qu'on a choisie dérive-t-elle d'une réaction caractéristique. En effet, le corps précédent, chauffé avec un excès de brome et de l'eau, se convertit en malolacturile hexabromé  $C^9H^6Br^6Az^4O^6$ .



*Hydromalonylurée bibromée*  $C^4H^4Br^2Az^2O^3$ . — Ce corps, le plus intéressant de tous ceux de la série, se produit dans l'action du brome sur l'acide malyurique sec, en même temps que de petites quantités des corps précédemment décrits.

Pour l'obtenir en quantité notable, égale environ au poids de l'acide malyurique mis en réaction, on chauffe celui-ci pendant 3 jours, à 100°, avec 5 parties de brome. Comme il se fait beaucoup d'acide bromhydrique et que la pression est considérable dans les tubes, il est bon de ne mettre dans ceux-ci que peu de matière à la fois.

Le produit de la réaction est une masse cristalline, colorée par un excès de brome et qui est dissoute dans 5 fois son poids d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux presque incolores, formés par un mélange du nouveau composé et d'un peu de malolacturile hexabromé. Après avoir enlevé ces cristaux, on concentre les eaux-mères jusqu'à pellicule et on laisse refroidir. Les cristaux, légèrement colorés en jaune, qui se déposent, sont de l'hydromalonylurée bibromée presque pure. Quant aux dernières eaux-mères, on les évapore à siccité au bain-marie ; elles fournissent alors un peu du composé amorphe  $(C^4H^2Br^4Az^4O^4)^2, H^2O$ .

Les cristaux obtenus précédemment sont réunis et dissous dans 5 fois leur poids d'eau à l'ébullition, en présence d'un peu de noir animal. Quand la solution filtrée est refroidie jusqu'à 70°, elle a à peu près déposé tout le malolacturile qu'elle renfermait. On la filtre de nouveau et on l'abandonne à un refroidissement très-lent

en plaçant la capsule dans un bain-marie plein d'eau chaude.

Au bout de 12 heures, le nouveau composé se dépose en beaux cristaux brillants, durs, formés de tables hexagonales d'un diamètre de 5 millimètres au moins.

La composition de ce corps a été établie d'après les analyses suivantes (le produit étant séché à 100°) :

- I. Mat. : 0,515. — Acide carbon. : 0,311. — Eau : 0,069.  
 II. Mat. : 0,5015. — Acide carbon. : 0,303. — Eau : 0,070.  
 III. Mat. : 0,313. — Acide carbon. : 0,190. — Eau : 0,085.  
 IV. Mat. : 0,314. — Acide carbon. : 0,187. — Eau : 0,042.  
 V. Mat. : 0,380. — Bromure d'argent : 0,497.  
 VI. Mat. : 0,289. — Bromure d'argent : 0,378.  
 VII. Mat. : 0,4055. — Azote : 35<sup>cc</sup>, 7. — Temp. : 20°. — Haut. : 760<sup>mm</sup>.

|             | I.    | II.   | III.  | IV.   | V     | VI.   | VII.  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Carbone...  | 16,46 | 16,47 | 16,55 | 16,24 | ..... | ..... | ....  |
| Hydrogène.  | 1,48  | 1,54  | 1,24  | 1,48  | ..... | ..... | ..... |
| Brome.....  | ..... | ..... | ..... | ..... | 55,42 | 55,60 | ..... |
| Azote. .... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 9,70  |

La formule  $C^4H^4Br^2Az^2O^3$  exige :

|                |   |        |
|----------------|---|--------|
| Carbone.....   | = | 16,66  |
| Hydrogène..... | = | 1,38   |
| Azote.....     | = | 9,75   |
| Brome.....     | = | 55,55  |
| Oxygène.....   | = | 16,66  |
|                |   | <hr/>  |
|                |   | 100,00 |

Ce corps renferme, comme on le voit, deux atomes d'hydrogène de plus que la bibromomalonylurée (acide bibromobarbiturique), décrite par M. Baeyer, et qui est représentée par la formule  $C^4H^2Br^2Az^2O^3$ .

Il se dissout dans 4 à 5 fois son poids d'eau bouillante et dans environ 10 fois son poids d'eau froide. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther ; à 100°, il ne perd pas de son poids, mais maintenu plusieurs heures à 150°, il perd son éclat et se convertit, avec perte d'eau, en une substance amorphe, très-peu soluble.

Chauffé doucement avec de l'eau de baryte, il donne une masse violette que l'ébullition convertit rapidement en un précipité blanc. Le sel violet, traité à chaud par l'acide azotique, puis par l'ammoniaque, fournit de la murexide.

La réaction la plus intéressante est celle que présente l'ammo-

niacque. Si l'on chauffe très-doucement, sans aller à l'ébullition, une solution d'hydrobibromomalonylurée avec un peu d'ammoniacque étendue, on observe une coloration rose, qui devient de plus en plus foncée et passe au pourpre, à mesure que la solution absorbe l'oxygène de l'air. La liqueur présente absolument la même teinte que la murexide, dont elle offre, du reste, toutes les réactions caractéristiques.

Cette production de murexide peut être représentée par l'équation suivante :



Mais avec la petite quantité de matière mise en réaction, je n'ai pu encore réussir à isoler la murexide cristallisée. On sait, en effet, combien l'obtention de la murexide est une opération difficile.

En effet, j'ai chauffé au contact de l'air du dialurate d'ammonium, provenant de l'acide urique, avec un peu d'eau et d'ammoniacque, et j'ai obtenu, comme avec l'hydrobibromalonylurée, une solution pourpre présentant les mêmes caractères que la précédente, et dont il n'a pas été possible d'isoler la murexide cristallisée.

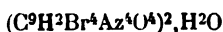
J'ai alors essayé de convertir l'hydrobibromalonylurée en alloxane ou en acide dialurique, au moyen de l'oxyde d'argent, pensant réaliser l'équation suivante :



Il se forme effectivement du bromure d'argent et de l'argent réduit ; mais, le produit de la réaction diffère de l'alloxane et de l'acide dialurique. Comme ce dernier, il donne avec l'eau de baryte un précipité blanc qui devient violacé à l'air, se colore facilement en pourpre par l'ammoniacque, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide dialurique. Du reste, ce nouveau corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté ; il forme des petits cristaux mélangés d'une matière gommeuse. Je compte reprendre l'étude de cette réaction.

Quand à une solution chaude d'hydrobibromomalonylurée, on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte, il se forme un précipité violet qui disparaît par l'agitation, puis devient blanc et persistant ; alors la liqueur refroidie précipite abondamment en blanc par l'eau de baryte. Ce précipité pourrait bien être de l'alloxanate, c'est ce que je me propose de vérifier.

**Corps  $C^8H^5BrAz^4O^4$ .** — Ce composé se produit en même temps que le malolacturile hexabromé et le dérivé amorphe



dans l'action du brome sur l'acide malyurique en présence de l'eau. On emploie 2 parties de brome, 1 partie d'acide et 4 parties d'eau; on chauffe à  $100^\circ$  pendant 8 à 10 heures, on évapore à siccité, on lave le résidu avec quelques gouttes d'eau froide pour enlever l'acide oxalique et le bromure d'ammonium, puis on le fait dissoudre dans 400 fois son poids d'eau bouillante. On sépare, après le refroidissement, le corps peu soluble, et l'on concentre les eaux-mères au huitième; au bout de 12 heures, il se sépare des paillettes légères, mal déterminées, colorées en jaune, et que l'on purifie par une recristallisation dans l'eau.

Un peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, ce corps se dissout dans 15 à 20 fois son poids d'eau bouillante.

Il a donné à l'analyse :

- I. Mat. : 0,285. — Acide carbon. : 0,324. — Eau : 0,053  
 II. Mat. : 0,301. — Acide carbon. : 0,3465. — Eau : 0,065.  
 III. Mat. : 0,199. — Bromure d'argent : 0,126.  
 IV. Mat. : 0,2495. — Bromure d'argent : 0,1585.  
 V. Mat. : 0,3305. — Azote :  $49^{\circ},6$ . — Temp. :  $15^\circ$ . — Haut. : 761.

|            | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Carbone... | 31,00 | 31,39 | ..... | ..... | ..... |
| Hydrogène. | 2,06  | 2,39  | ..... | ..... | ..... |
| Brome..... | ..... | ..... | 26,94 | 26,54 | ..... |
| Azote..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 17,7  |

La formule  $C^8H^5BrAz^4O^4$  exige :

|                |   |        |
|----------------|---|--------|
| Carbone.....   | = | 31,89  |
| Hydrogène..... | = | 1,66   |
| Brome.....     | = | 26,57  |
| Azote.....     | = | 18,60  |
| Oxygène.....   | = | 21,18  |
|                |   | <hr/>  |
|                |   | 100,00 |

La formule, que les analyses seraient insuffisantes à établir, a été contrôlée par la réaction que ce corps subit sous l'influence du brome. Chauffé avec du brome et de l'eau, il se convertit en hydrobromalonylurée.



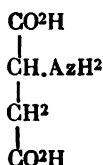


Il se détruit à 142° sans fondre préalablement.

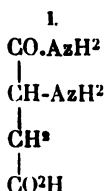
#### FORMULES DE CONSTITUTION.

Les formules de constitution de l'acide malyuréique et de son amide doivent être dérivées de celle de l'asparagine.

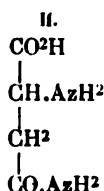
Celle-ci étant l'amide de l'acide aspartique ou amido-succinique



peut être représentée par deux formules différentes, suivant que l'un ou l'autre des groupes  $\text{CO}^2\text{H}$  est remplacé par le groupe  $\text{COAzH}^2$ . En d'autres termes, il peut y avoir deux amides aspartiques :

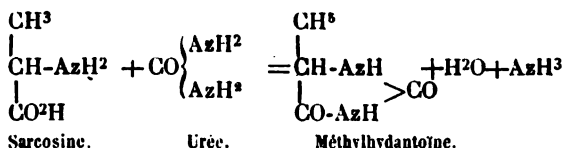


et



A laquelle des deux formules correspond l'asparagine ?

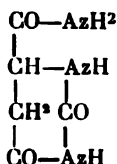
On sait que l'urée en réagissant sur les acides amidés, comme le glycolle, la sarcosine, s'y unit avec élimination d'ammoniaque et d'eau, et que le groupement de l'urée se fixe là où était le résidu  $\text{AzH}^2$  de l'acide amidé; ainsi avec la sarcosine, on a, suivant M. Heintz :



L'urée réagit de la même façon sur l'asparagine, ainsi que nous l'avons établi, pour donner l'amide malyuréique.

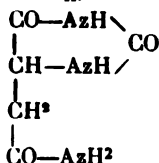
Si l'asparagine possède la formule de constitution I, l'amide malyuréique sera :

I.

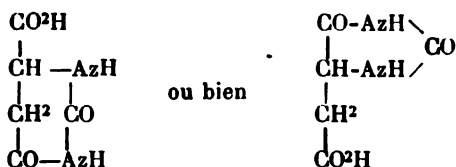


Si, au contraire, elle possède la formule II, l'amide malyuréique sera :

II.



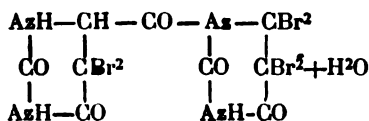
Par conséquent l'acide malyuréique sera :



Avec la formule n° I, l'acide malyuréique pourra donner une uréide renfermant un acide à 3 atomes de carbone, c'est-à-dire appartenant au groupe de l'alloxane. Avec la seconde formule on arriverait au contraire à une uréide renfermant un résidu d'acide à deux atomes de carbone, c'est-à-dire dérivée du groupe parabanique.

Comme, en fait, l'acide malyuréique se convertit en murexide, uréide du groupe de l'alloxane, ce sont les formules marquées du chiffre I qui me semblent devoir être adoptées pour l'asparagine, l'amide malyuréique et l'acide malyuréique.

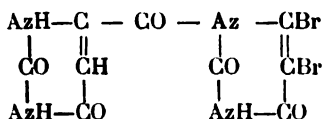
Il est moins facile d'établir la constitution des dérivés bromés, corps plus complexes. Cependant le malolacturile pourrait être :



C'est-à-dire qu'il serait formé par l'union de l'acide malyuréique

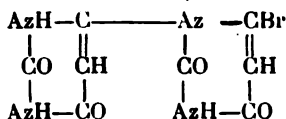
bibromé et de l'éthylène-lactylurée tétrabromée. Quant au corps qu'on en peut dériver et qui renferme  $(C^9H^2Br^4Az^4O^4)^3, H^2O$ , il me paraîtrait prématuré de chercher à établir sa constitution.

Le corps  $C^9H^6Br^2Az^4O^5$  fournissant le lactomalurile hexabromé par l'action du brome et de l'eau doit être :

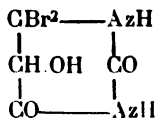


C'est un composé non saturé.

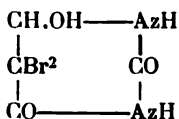
Il en est de même du corps  $C^8H^5BrAz^4O^4$ , qu'il est permis d'écrire :



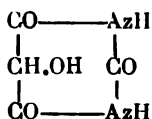
Enfin, l'hydrobromomalonylurée  $C^4H^4Az^2Br^2O^3$  peut être comparée à l'acide dialurique, et elle est représentée, soit par :



soit par :



formules de constitution analogues à celle de l'acide dialurique (tartronylurée).



Les recherches précédentes montrent que, par leurs formules générales et leur transformation en murexide, les composés précédents doivent être rattachés à la série urique.

Tout porte à croire qu'ils permettront de réaliser la synthèse totale des dérivés du groupe de l'alloxane. Il me reste donc, pour

terminer ce travail, à dédoubler nettement l'hydrobromomalonurée, de manière à obtenir, à l'état de pureté, l'alloxane, l'alloxantine ou l'acide dialurique, c'est-à-dire un des termes de la série qui permettent de préparer tous les autres.

Ces recherches ont été faites à la Sorbonne, au laboratoire de M. Schutzenberger.

Sur quelques ferrocyanures : par M. A. ATTERBERG (†).

*Ferrocyanures de molybdène.* — a)  $\frac{3\text{MoO}_3}{\text{K}_2} \} 2\text{FeCy}^6 + 2\text{MoO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ . — Précipité brun qu'on obtient par l'addition de ferrocyanure potassique à la solution acidulée de molybdate potassique.

|         | Trouvé. |       | Calculé. |
|---------|---------|-------|----------|
| Mo..... | 31,38   | 32,03 | 31,29    |
| K.....  |         | 4,88  | 5,10     |
| Fe..... | 7,52    | 6,95  | 7,30     |

b)  $\frac{\text{MO}_3}{\text{K}_6} \} 2\text{FeCy}^6 + 2\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ . — Poudre brunâtre, obtenue avec un excès de ferrocyanure potassique. Il est parfaitement soluble dans l'eau pure et dans la solution de ferrocyanure potassique.

|         | Trouvé. |       | Calculé. |
|---------|---------|-------|----------|
| Mo..... | 22,53   | 23,63 | 22,32    |
| K.....  | 17,44   | 16,51 | 18,18    |
| Fe..... | 9,32    | 9,00  | 8,68     |

*Ferrocyanure de tungstène.* — L'addition d'acide chlorhydrique aux solutions mixtes de tungstate de potassium et de ferrocyanure potassique fournit une solution brun rougeâtre, d'où se dépose un précipité gélatineux, qu'on n'a pu laver. L'analyse y a indiqué la proportion 3W, 3K et 2Fe.

*Ferrocyanure d'urane* (U=240). — a)  $\frac{3\text{UO}_3}{\text{K}_2} \} 2\text{FeCy}^6 + x\text{H}_2\text{O}$  (probablement  $x=6$ ). — Poudre brunâtre, qu'on a précipitée avec un excès de sel uranique.

(†) Correspondance suédoise de M. Cleve.

|         | Trouvé. |      | Calculé. |
|---------|---------|------|----------|
| U.....  | 50,77   | —    | 50,48    |
| K.....  | —       | 5,02 | 5,48     |
| Fe..... | 8,04    | —    | 7,85     |

b)  $\left. \begin{smallmatrix} 5\text{UO}_3 \\ \text{K}_6 \end{smallmatrix} \right\} 4\text{FeCy}^6 + x\text{H}^2\text{O}$  (x probablement = 12). — Il a été obtenu avec un excès de ferrocyanure.

|         | Trouvé. |      | Calculé. |       |
|---------|---------|------|----------|-------|
| U.....  | 44,38   | —    | 45,09    | 45,14 |
| K.....  | —       | 8,40 | 8,84     | 8,82  |
| Fe..... | 8,89    | —    | 8,80     | 8,45  |

*Ferrocyanure de vanadium.* — L'acide vanadique est réduit par le ferrocyanure potassique. Les combinaisons suivantes ont été obtenues avec le bioxyde vanadique.

a)  $\left. \begin{smallmatrix} 5\text{VO} \\ \text{K}_6 \end{smallmatrix} \right\} 4\text{FeCy}^6 + 60\text{H}^2\text{O}$ . — Précipité verdâtre, qu'on a obtenu par un excès du ferrocyanure et une solution de vanadate potassique, complètement réduite par l'acide sulfureux.

|         | Trouvé. |       | Calculé. |       |
|---------|---------|-------|----------|-------|
| V.....  | —       | 11,19 | 11,73    | 10,26 |
| K.....  | 8,68    | 8,56  | 8,23     | 9,39  |
| Fe..... | —       | 9,29  | 8,82     | 8,96  |

b)  $(\text{VO})^2\text{FeCy}^6 + 11\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu avec un excès du sel vanadique. Poudre vert jaunâtre, qu'on a analysée après dessiccation sur l'acide sulfurique.

|         | Trouvé. |   | Calculé. |
|---------|---------|---|----------|
| V.....  | 17,77   | — | 18,83    |
| K.....  | 1,48    | — | —        |
| Fe..... | 10,31   | — | 10,28    |

*Ferrocyanure de niobium*  $\left. \begin{smallmatrix} 5\text{NbO} \\ 9\text{K} \end{smallmatrix} \right\} 6\text{FeCy}^6, 10\text{H}^2\text{O}^{(2)}$ . — Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique aux solutions mixtes de niobate potassique et de ferrocyanure potassique, on obtient d'abord un précipité de niobate acide, qui par l'addition d'un excès d'acide prend une couleur brunâtre.

|         | Trouvé. |   | Calculé. |
|---------|---------|---|----------|
| Nb..... | 20,81   | — | 20,67    |
| K.....  | 15,41   | — | 15,48    |
| Fe..... | 12,62   | — | 14,78    |

*Ferrocyanure de tantale.* — Précipité jaune, qu'on n'a pas réussi à obtenir pur. L'analyse y a accusé la proportion 48Fe, 5 K et 4Fe.

*Ferrocyanure de titane.* — a)  $\frac{3\text{TiO}}{\text{K}_2}\} 2\text{FeCy}^6 + 23\text{H}^2\text{O}$ . — Précipité brun jaunâtre, qu'on a obtenu par la précipitation d'une solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique par un excès de ferrocyanure.

|          | Trouvé.       | Calculé. |
|----------|---------------|----------|
| Ti ..... | 13,79 — 13,90 | 13,46    |
| K.....   | 5,84 — 5,53   | 7,02     |
| Fe.....  | 10,16 — 10,10 | 10,05    |

b)  $\frac{11\text{TiO}_2}{\text{K}_2}\} 6\text{FeCy} + 110\text{H}^2\text{O}$  obtenu avec un excès de la solution titanique. — Précipité brun.

|          | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Ti ..... | 14,28   | 13,56    |
| K.....   | 1,83    | 1,93     |
| Fe.....  | 7,81    | 8,28     |

*Ferrocyanure d'étain*  $\frac{\text{Sn}^{10}}{\text{K}_4}\} 11\text{FeCy} + 230\text{H}^2\text{O}$ . — Un mélange de perchlorure d'étain et d'un excès de ferrocyanure laisse déposer après quelque temps une masse blanche et gélatineuse.

|         | Trouvé.   | Calculé. |
|---------|-----------|----------|
| Sn..... | — 15,24   | 15,11    |
| K.....  | 2,31 1,95 | 2,01     |
| Fe..... | 7,49 —    | 7,89     |

Lorsqu'on emploie un excès de perchlorure d'étain, on obtient un précipité d'hydrate stannique.

*Ferrocyanure de tellure.* — Le précipité, que produit le tétrachlorure tellurique avec le ferrocyanure potassique, est formé en majeure partie d'acide tellureux.

*Ferrocyanure d'antimoine*  $\text{Sb}^3\text{FeCy}^6 + 25\text{H}^2\text{O}$ . — C'est un précipité blanc, obtenu par le trichlorure d'antimoine et le ferrocyanure potassique.

|          | Trouvé.     | Calculé. |
|----------|-------------|----------|
| Sb ..... | 31,99 30,69 | 31,00    |
| K.....   | 0,69        |          |
| Fe.....  | 10,25 10,32 | 10,67    |

*Ferrocyanure de bismuth*  $\frac{\text{Bi}}{\text{K}}\{\text{FeCy}^6 + 7\text{H}^2\text{O}\}$ . — Précipité jaunâtre et volumineux.

|         | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| Bi..... | 36,15   | 35,77    |
| K.....  | 5,81    | 6,69     |
| Fe..... | 9,47    | 9,54     |

**Sur quelques combinaisons du glucinium;**  
par M. A. ATTERBERG (1).

*Chlorure de glucinium et éther éthylique*  $\text{GlCl}^2 + 2[(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}]$ . — Grands prismes transparents, qui fondent déjà avant la température d'ébullition de l'éther. Par la calcination on obtient un résidu d'oxyde de glucinium (trouvé et calculé 4,03 %).

*Chlorure de basique de glucinium*  $\text{Gl}\left\{\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ . — L'auteur a annoncé (t. XXI, p. 160) l'existence d'un sel ayant pour formule  $3\text{GlCl}^2, 2\text{GlH}^2\text{O}^2$ . Il a récemment trouvé que cette formule est inexacte et que le chlorure basique contient le chlore et le glucinium dans le rapport 1:1. Le sel analysé antérieurement contenait du chlorhydrate d'ammoniaque.

*Platocyanure de glucinium*. — Ce sel, qui serait d'après M. Toczsky isomorphe avec le sel de magnésium, ne cristallise pas avec ce dernier. L'auteur n'a pas réussi à obtenir des cristaux contenant des sulfates de cobalt ou de nickel en même temps que du sulfate de glucinium. Ces sulfates ne sont donc pas isomorphes avec ce dernier.

*Phosphate de glucinium*  $\text{GlHPO}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$ . — Par la dissolution de l'oxyde de glucinium dans l'acide phosphorique et l'addition d'alcool, on obtient une masse visqueuse, qui se concrète bientôt en une masse blanche et grenue, qui contient 45,00 %,  $\text{P}^2\text{O}^5$  et 39,86,  $\text{H}^2\text{O}$  au lieu de 44,60 et 39,57 qu'exige la formule.

*Arséniate de glucinium*. a)  $\text{Gl}^3\text{AsO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été préparé comme le phosphate correspondant. Précipité gélatineux. Trouvé :  $\text{GlO}$  18,63,  $\text{As}$  36,97 au lieu de 18,28 et 36,27 %.

(1) Correspondance suédoise par M. Cleve.

(2) Voy. *Bulletin*, t. xxvi, p. 161.

b)  $\text{GiHAsO}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$ . — Il a été obtenu comme le phosphate correspondant auquel il ressemble. Trouvé : Gi 13,34 ; As 40,50 au lieu de 13,61 et 40,50.

**Sur la formation d'alizarine par la réduction de l'acide rufigallique; par M. O. WIDMAN (1).**

Lorsqu'on traite l'acide rufigallique par l'eau et l'amalgame de sodium, on obtient une solution violacée, qu'on sature avec l'acide chlorhydrique. On obtient un précipité qu'on lave et dissout dans la potasse. Par l'addition de chlorure de baryum, on obtient un précipité qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. On dissout le résidu insoluble dans l'alcool méthylique ou dans l'acide acétique, on évapore la solution à siccité et on chauffe le résidu à 250°. Il se sublime alors des aiguilles rouge orangé très-brillantes. Leur analyse a donné  $\text{C} = 69,54$  et  $\text{H} = 3,92$ . La formule de l'alizarine exige 70,00 C. et 3,33 H.

Les réactions du corps analysé sont les mêmes que celles de l'alizarine. La formation d'alizarine par l'acide rufigallique indique que cet acide constitue l'hexa-oxyanthraquinone  $\text{C}^{12}\text{H}^2 \begin{pmatrix} (\text{CO})^2 \\ (\text{OH})_6 \end{pmatrix}$ , conformément aux conclusions de M. Jaffe (2). On s'explique aisément par ce fait la formation de l'alizarine dans le règne végétal.

**Correspondance de St-Petersbourg du 3/15 mai.**  
par M. W. LOUGUININE (3)

Le compte rendu de la séance du 6/18 mars, qui est en tête du 4<sup>e</sup> fascicule du tome VII du *Journal de la Soc. chim. russe*, contient une notice nécrologique sur M. Michel KIRPITCHEFF, collaborateur de M. Mendeleeff dans ses recherches sur les propriétés des gaz. La mort de ce jeune chimiste, qui s'était fait remarquer par quelques recherches intéressantes (*Etude sur la détermina-*

(1) Correspondance suédoise de M. Cleve.

(2) Voy. *Deutsche chemische Gesellschaft*, III, p. 694 (1870) et t. VIII, p. 931 (1875) et *Bullet. de la Soc. chimique*, t. XIV, p. 422.

(3) Un voyage de longue durée de M. Louguinine ne lui a pas permis de nous adresser plus tôt cette correspondance. (Rédaction.)



tion du cuivre dans le laiton; — Sur la pompe pulsatoire) a laissé dans notre Société des regrets unanimes.

Les communications suivantes ont été faites à la séance du 6/18 mars :

M. MENDELEEF fait connaître un nouveau thermomètre différentiel très-sensible à mercure ou à un autre liquide, gradué suivant le thermomètre à air. Il est destiné à donner la température des bains d'eau et à la calorimétrie.

Le même savant rappelle, à l'occasion d'une communication de Guthry (*Philosophical magazine*, 1875, n° 1), qu'il a découvert déjà en 1868 (séance du 8 décembre) l'hydrate  $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  décrit par M. Guthry.

M. Boutlerow, au nom de M. SETSCHENOFF, annonce qu'en faisant réagir durant un temps prolongé l'acide carbonique sur une solution aqueuse d'acétate de soude saturée à la température ordinaire, il se forme du carbonate de soude et l'acide acétique est déplacé.

M. Boutlerow, au nom de M. POPOFF, présente une remarque sur la communication de M. Morkownikoff, relative à l'oxydation de l'acide  $\alpha$  oxybutyrique. L'auteur explique la présence d'acide acétique dans cette réaction par la présence d'acide  $\beta$  oxybutyrique dans l'acide employé par M. Morkownikoff. Il se forme, dans l'action du brome sur l'acide butyrique, deux acides bromés qui se transforment en deux oxacides.

M. WYSCHNEGRADSKY fait connaître trois nouvelles pinacolines obtenues synthétiquement en partant des chlorures d'oxydes tertiaires et des combinaisons zinco-organiques.

Les pinacolines décrites sont :

L'éthylbutylpinacoline  $\text{COC}^2\text{H}^5(\text{CH}^3)^2$ , distillant à  $126^\circ$ .

La méthylamylpinacoline  $\text{COCH}^3\text{C}(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ , distillant à  $132^\circ$ .

L'éthylamylpinacoline  $\text{COC}^2\text{H}^5\text{C}(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ , distillant à  $151^\circ$ .

A l'oxydation, ces corps, ainsi que la pinacoline, se transforment de nouveau dans les acides tertiaires qui leur ont donné naissance, le premier en acide triméthylacétique, le second et le troisième en acide diméthyléthylacétique.

M. Menschoutkine, de la part de M. KERN, indique quelques

réactions du sodium métallique sur le chloroforme, ainsi que la composition de quelques alliages.

M. Menschoutkine, au nom de M. OSSIPOFF, fait connaître l'action de l'acide sulfurique, de divers degrés de concentration, sur l'amylène. L'auteur a obtenu deux alcools amyliques différents, dont l'un est, selon lui, identique à l'alcool diméthyléthylque tertiaire, et l'autre à l'hydrate d'amylène de M. Wurtz.

Le même, de la part de M. TRAPP, décrit un nouveau camphre obtenu en distillant des quantités considérables (1,000 livres russes) de fleurs de *Ledum palustre*, L., qui croît aux environs de Saint-Petersbourg. L'auteur lui attribue la formule  $C^{28}H^{44}O$ . L'huile étherée produite dans cette distillation cristallise à l'air; dissoute dans l'alcool ou l'éther, elle laisse déposer de grands cristaux prismatiques.

Le fascicule contient en outre :

Une note préliminaire de MM. PETRIEFF et EGUIS : *Action de l'amalgame de sodium sur les éthers neutres de quelques acides monobasiques*. L'éther éthylique de l'acide tartrique a donné un acide que les auteurs croient être l'acide éthyltartrique  $C^4H^5(C^2H^5)O^6$ , et de petites quantités d'acide érythrique. L'éther éthylique neutre de l'acide citrique a fourni de même de l'acide éthylcitrique, dont le sel d'argent  $C^6H^5(C^2H^5)Ag^2O^7$  a été analysé par les auteurs. L'acide même est un liquide épais, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et se décomposant par la distillation.

Une note de M. W. Roudneff : *Sur les produits de la réduction de l'acide trichlorolactique*. L'auteur conclut de ses expériences que, dans la réduction de l'éther trichlorolactique par le zinc et l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il ne forme pas d'éther chloracrylique, mais principalement de l'éther dichlorolactique et probablement une petite quantité d'éther monochlorolactique.

*Condensation de l'isoamylène*, par M. WYCHNEGRODSKY. — L'iodure du diméthyléthylcarbinol, traitée par la potasse alcoolique, a fourni à M. Ermolaëff un amylène dont M. Wychnegrodsky a étudié les produits de condensation, en le soumettant à froid à l'action de l'acide sulfurique. Il a obtenu dans cette réaction un diamylène qu'il a reconnu être identique au diamylène obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène ordinaire.

*Action de l'acide iodhydrique sur l'acétone et la phorone*, par M. KAZANTZEFF (note préliminaire). — En faisant réagir dans différentes conditions l'acide iodhydrique sur l'acétone soigneusement

préparée, l'auteur n'a pas trouvé trace d'iodure de méthyle, mais bien des produits iodurés qu'étudie l'auteur. Il pense que l'iodure de méthyle obtenu par cette réaction, dans des recherches antérieures, provient d'alcool méthylique mêlé à l'acétone.

L'acide iodhydrique agit sur la phorone cristallisée, obtenue en partant de l'acétone, en donnant un iodure plus lourd que l'eau, cristallisant par le refroidissement en aiguilles qui fondent vers 13°. L'auteur attribue à ce corps la formule  $C^7H^{13}I-CO-CH^3$ .

*A corriger dans la correspondance de St-Petersbourg.— Bull. Soc. Ch. de Paris, tome XXIII, p. 302, ligne 8 d'en bas : Compte rendu du travail de M. Schene, sur le peroxyde d'hydrogène des dépôts atmosphériques.*

a) Iodure de potassium et amidon.

b) Iodure de potassium, amidon et sulfate de fer (Schœnbein). W. L.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

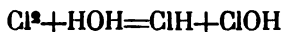
### CHIMIE MINÉRALE.

**Sur l'hydrate de chlore; par M. C. GEPNER (1).**

L'hydrate de chlore  $Cl^2+10H^2O$  est quelquefois envisagé comme une combinaison  $HOCl+HCl+9H^2O$ . Une des raisons mises en avant pour appuyer cette manière de voir est la formation de ce composé par l'action d'un courant de HCl sur une solution d'acide hypochloreux refroidie à 0°. Mais comme ces deux acides se décomposent mutuellement en chlore et en eau, la raison n'est pas démonstrative. Mais la réaction exercée par le mercure doit conduire à la solution du problème. Si l'hydrate de chlore renferme  $Cl^2+10H^2O$ , il ne doit donner par l'agitation avec un excès de mercure que du chlorure mercurieux. S'il renferme  $ClH+ClOH$ , il doit fournir de l'oxychlorure de mercure ou le produit de sa décomposition par HCl, soit du bichlorure. En réalité c'est dans ce sens que se passe la réaction, quoiqu'une partie de bichlorure se transforme en protochlorure par un excès de mercure.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft, t. VIII, p. 287.*

Le composé  $\text{HClO} + \text{HCl}$  se forme par l'action du chlore sur l'eau à 0° :



et cette réaction est toute semblable à celle qu'exerce la potasse.

M. H. SCHIFF fait ressortir dans un autre article (1) l'invraisemblance de l'hypothèse soutenue par M. Goepner, en se basant surtout sur l'impossibilité de la coexistence des acides hypochloreux et chlorhydrique qui se décomposent mutuellement, même à une basse température en eau et chlore libre.

**Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées; par M. G. SALET (2).**

L'iode volatilisé dans la flamme de l'hydrogène colore la zone oxydante de celle-ci en vert et donne un spectre particulier, caractéristique de l'iode, mais qui ne paraît pas devoir être attribué à ce métalloïde libre.

En condensant l'eau formée par la combustion, l'auteur a pu y constater la présence de l'acide iodique. Pour condenser cette eau, il brûle l'hydrogène à l'extrémité d'un petit ajutage en platine. Un serpentín en tube de platine s'enroule autour de la flamme et est constamment refroidi par un courant intérieur d'eau froide. L'eau de la combustion se condense à la surface de ce serpentín et s'accumule en gouttes à sa partie inférieure d'où elle s'écoule.

L'acide iodique formé a été caractérisé par sa réaction sur l'acide sulfureux (3) et par l'analyse de son sel d'argent.

**Sur la formules des aluns; par M. LUPTON (4).**

Les aluns chauffés à différentes températures (150° pour l'alun ferrico-ammoniacal, 180° pour l'alun de potasse, 190° pour l'alun ammoniacal) perdent  $23\text{H}^2\text{O}$  et retiennent 1 molécule d'eau jus-

(1) *Idem*, p. 421.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 884.

(3) La réduction de l'acide iodique étendu par l'acide sulfureux présente certaines particularités dignes d'être étudiées. Si, après l'addition de chaque bulle de gaz sulfureux, on agite la solution, on obtient une liqueur parfaitement incolore qui, au bout d'un certain temps, devient subitement bleue dans toute sa masse.

(Note de l'auteur.)

(4) *Chemical News*, t. xxx, p. 272, 1874.

qu'à une température notablement plus élevée. La formule des aluns ne peut donc être simplifiée.

**Sur le chlorure d'iode ; par M. Oscar BRENNEN (1).**

Ces recherches ont été entreprises dans le but d'établir si l'iode peut se combiner à plus de trois atomes de chlore ou fixer de l'oxygène en même temps que  $\text{Cl}^3$ .

*Préparation de  $\text{ICl}^3$ .* — Pour préparer le trichlorure d'iode, il faut faire volatiliser de l'iode dans du chlore toujours maintenu en excès. Le trichlorure formé se dépose sur les parois froides de l'appareil en un sublimé cristallisé ou en croûtes compactes d'un jaune citron. Si l'on n'en veut préparer que de petites quantités, on peut opérer dans un tube de verre étranglé de distance en distance de manière à pouvoir enlever par un dard de chalumeau les portions contenant le trichlorure sublimé. Si l'on veut préparer une plus grande quantité de ce corps, on fait arriver à la fois, dans un flacon à trois tubulures, des vapeurs d'iode et le chlore en excès.

*Action de la chaleur.* — On admet dans les traités de chimie que le trichlorure d'iode fond à  $25^\circ$ . Cette indication doit être rectifiée en ce sens que ce n'est pas le trichlorure qui fond, mais bien le protochlorure qui résulte de sa dissociation. *Dans une atmosphère de chlore, le trichlorure d'iode ne fond pas ; mais il se dissocie à une température notablement supérieure à  $25^\circ$  et qui est d'autant plus élevée que la pression du chlore est plus considérable.* Sous la pression d'une atmosphère, cette dissociation a lieu à  $67^\circ$  dans une atmosphère de chlore ; la recombinaison s'effectue à  $60^\circ$ . Dans un tube scellé, plein de chlore, la dissociation n'a pas encore lieu à  $86^\circ$ .

*Essais de préparation d'un chlorure supérieur.* — M. Kaemmerer a décrit un tétrachlorure d'iode et M. Gore un pentafluorure. Les expériences de l'auteur, effectuées à la température ordinaire, à  $0^\circ$  et dans un mélange réfrigérant, n'ont conduit qu'à des résultats négatifs. Le trichlorure ne change pas d'aspect et sa composition reste la même. L'auteur ajoute que d'après une communication de M. Kaemmerer, ce dernier conserve des doutes sur l'analyse de son tétrachlorure.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 487.

*Essai de préparation d'un oxytrichlorure d'iode.* — Le trichlorure d'iode est sans action sur l'acide ou l'anhydride iodique. Le pentachlorure de phosphore agit sur l'anhydride iodique en lui enlevant tout l'oxygène et en produisant  $\text{ICl}_3$ . L'action de l'oxyde de mercure sur  $\text{ICl}_3$  donne naissance à des gaz (chlore et sans doute oxygène) et à du chlorure et de l'iodure mercuriques.

**Sur la densité de vapeur du trichlorure d'iode ;**  
par M. P. MELIKOFF (1).

La stabilité relative du trichlorure d'iode dans une atmosphère de chlore semblait offrir un moyen de prendre sa densité de vapeur, par un procédé semblable à celui qui a permis à M. Wurtz de déterminer la densité de vapeur du pentachlorure de phosphore, en volatilisant ce corps dans la vapeur du trichlorure de phosphore. Mais l'expérience a montré que sous une pression de 1 atmosphère, en présence d'un excès de chlore, le trichlorure d'iode se dissocie complètement en protochlorure et chlore libre, déjà à 77°. Peut-être le trichlorure d'iode présentera-t-il plus de stabilité en présence d'un excès de protochlorure.

**Sur la solidification du pentachlorure d'antimoine ;**  
par M. F. KAEMMERER (2).

Le pentachlorure d'antimoine, récemment distillé dans un courant de chlore, se concrète assez rapidement dans un mélange réfrigérant (— 20°) en une masse cristalline formée d'aiguilles. Sortie du mélange réfrigérant, cette masse se fluidifie peu à peu et le thermomètre reste stationnaire à — 6° pendant cette fusion. C'est donc là le point de fusion du pentachlorure d'antimoine.

**Sur la formation du kermès ;** par M. H. WEPPEM (3).

M. Terreil a annoncé (t. XXI, p. 215) qu'il existe une différence fondamentale entre les carbonates de sodium et de potas-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 490.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 507.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 523.

sium dans leur action sur le sulfure d'antimoine. Le premier donne facilement du kermès par voie humide, tandis que le carbonate potassique est tout à fait indifférent. Cette différence d'action permettrait même de reconnaître facilement la présence de soude dans une potasse. L'auteur a soumis ces faits à des expériences de contrôle et les résultats qu'il annonce sont tout à fait contraires à ceux signalés par M. Terreil. D'après lui, le carbonate potassique pur donne du kermès comme le carbonate sodique, quoiqu'en plus petite quantité, à cause de la plus grande solubilité du kermès dans la potasse. L'auteur trouve aussi, contrairement aux résultats de M. Terreil, que la baryte donne facilement du kermès, ainsi que la strontiane, quoique plus difficilement.

**Sur la solubilité du nitrate de soude et sa combinaison avec l'eau; par M. A. DITTE (1).**

D'après la table de solubilité dressée par Marx, le nitrate de sodium posséderait à 0° un maximum de solubilité. D'après cette table, en effet, 100 parties d'eau à 0° dissolvent 80 parties de nitrate, tandis qu'à 10° ces 100 parties n'en dissolvent que 22,7 et à 16°,55 parties. Il devrait donc, d'après cela, se produire un dépôt de cristaux par une élévation aussi bien que par un abaissement de température à partir de 0°; or, il ne se produit rien de semblable. Si l'on chauffe la dissolution, elle continue au contraire à dissoudre le sel qu'on y ajoute; si l'on refroidit à — 15°, la solution conserve une composition constante; ce n'est qu'à — 15°,7 qu'il s'y dépose des cristaux. Ces cristaux sont de petites lames micacées formées d'aiguilles très-déliées. Entre — 16° et — 20° la dissolution se prend en une masse cristalline. Les cristaux qui se forment à — 15°,7 fondent à la même température, qui reste stationnaire durant tout le temps de la fusion. Ils renferment, comme la solution saturée entre 0° et — 15°, 40,01 de nitrate et 59,99 d'eau (soit 66,99 de sel % d'eau). Cette composition répond à la formule  $\text{AzO}^2\text{Na}, 7\text{H}^2\text{O}$ . La solution saturée entre 0 et — 15 forme donc un hydrate défini liquide qui se solidifie à une température inférieure à — 15°. La densité à 0° est égale à 1,357.

Une solution saturée au-dessus de 0° laisse déposer de petits cristaux rhomboédriques par le refroidissement; ce sont les

) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1164.

cristaux ordinaires. Au-dessus de 0° la solubilité est représentée par une ligne presque droite, ce qu'indiquent les chiffres suivants :

| 100 p. d'eau à | 0° dissolvent | 66,69 p. $\text{AzO}^3\text{Na}$ |        |
|----------------|---------------|----------------------------------|--------|
| »              | 2             | —                                | 70,97  |
| »              | 4             | —                                | 71,04  |
| »              | 8             | —                                | 75,65  |
| »              | 10            | —                                | 76,31  |
| »              | 13            | —                                | 79,00  |
| »              | 15            | —                                | 80,60  |
| »              | 18            | —                                | 83,62  |
| »              | 21            | —                                | 85,73  |
| »              | 26            | —                                | 90,33  |
| »              | 29            | —                                | 92,93  |
| »              | 36            | —                                | 99,39  |
| »              | 51            | —                                | 113,63 |
| »              | 68            | —                                | 125,07 |

Sur quelques réactions des sels de chrome; par M. A. ETARD (1).

Les sels de chrome verts passent à la modification violette dès qu'on les additionne à froid d'une petite quantité d'azotite de potassium; la teinte carminée produite d'abord disparaît peu à peu pour faire place au bleu violet. Le sulfocyanate de potassium produit les mêmes phénomènes, mais plus lentement. Enfin les solutions vertes donnent par la potasse un hydrate vert insoluble dans l'ammoniaque et se dissolvant dans l'acide acétique avec une couleur carmin, qui ne passe pas au bleu avec le temps.

Les sels violets deviennent vert clair en quelques secondes à froid sous l'influence des arsénates ou de l'acide arsénique libre. Ils ne redeviennent pas violets par les azotites.

Lœwel admettait quatre modifications de l'hydrate de chrome: deux vertes, une violet carmin et une violet bleu. Les faits observés par l'auteur sont d'accord avec cette manière de voir. Le sel violet carmin obtenu par l'azotite donne avec la potasse un précipité gris insoluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue du sel violet ordinaire. Le sel vert clair obtenu par les arsénates donne par la potasse un précipité insoluble dans l'acide acétique et soluble en violet bleu dans l'ammoniaque; c'est là une réaction diamétralement opposée à celle des sels vert foncé ordinaires.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1306.



**Action de la lumière sur les sels de vanadium; par M. J. GIBBONS (1)**

Le divanadate de potassium, en contact avec une matière organique, devient vert, puis bleu sous l'influence de la lumière.

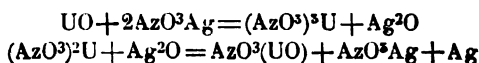
Le sel de soude est aussi sensible à l'action lumineuse. Il pourrait être employé en photographie.

**Action des éthers anhydres sur le tétrachlorure de titane; par M. Phillips BENSON (2).**

L'action d'une molécule de chlorure de titane sur une molécule d'éther est très-violente, elle donne naissance à un liquide brun dont une partie passe à la distillation entre 105° et 120°; cette portion cristallise par le refroidissement et fond alors à 42°-45°. Elle contient  $\text{TiCl}_4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ . A 135°-145°, il ne passe que du chlorure de titane, mais entre 160° et 170° on recueille un liquide jaune-pâle cristallisant par le refroidissement. Il fond alors à 76°-78°, bout à 186°-188° (corrigé) et renferme  $\text{TiCl}_3(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})$  (3).

**Sur la précipitation de l'argent par le protoxyde d'uranium; par M. ISAMBERT (4).**

Ebelmen a montré que l'urane, que M. Peligot a démontré être le protoxyde d'uranium, déplace l'argent comme le ferait le cuivre, sans dégagement de gaz. L'auteur a répété cette expérience et en confirme le résultat final; mais il montre que le déplacement de l'argent se produit en deux phases. Si l'on ajoute de l'urane à une solution neutre d'azotate d'argent, on voit se former un précipité volumineux, en même temps l'urane se dissout et la liqueur devient verte. En continuant à agiter, on voit cette teinte disparaître et faire place à la couleur jaune des sels de sesquioxyde d'uranium ou d'uranyle. En même temps le précipité change d'aspect; il était formé d'oxyde d'argent et il se convertit en argent métallique. La réaction se représente par les deux équations :



(1) *Chemical News*, t. xxx, p. 267, 1874.

(2) *Chemical News*, t. xxxi, p. 65, 1875.

(3) C'est le composé obtenu et décrit par MM. Friedel et Crafts (*Bull. Soc. chim.* t. xiv, p. 98 et *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. iii, 680). (*Rédaction.*)

(4) *Comptes rendus*, t. lxxx, p. 1087.

Le protoxyde de fer hydraté agit comme l'urane sur les sels d'argent ; il se précipite de l'argent métallique et il se forme un sel ferrique.

**Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et la décomposition de l'eau par le fer ; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).**

Les auteurs ont indiqué antérieurement les caractères qui permettent de distinguer entre les alliages métalliques formés par l'hydrogène et les dissolutions de ce gaz dans les métaux.

Le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse, qui constituent un groupe chimique naturel, présentent de grandes analogies dans la manière dont ils se comportent à l'égard de l'hydrogène. La facilité avec laquelle ils absorbent et dégagent ce gaz, dépendant de leur état physique, il est nécessaire de les étudier successivement en lingots, en lames minces et à l'état pulvérulent.

**NICKEL.** — Un lingot de nickel pur a été soumis, pendant 24 heures au rouge, à l'action d'un courant d'hydrogène et refroidi ensuite dans ce gaz. Le volume d'hydrogène qu'on a pu en extraire ensuite dans le vide a été de  $1/6^e$  du volume du métal.

Des lames de nickel, préparées en décomposant par la pile le sulfate de nickel, ont fourni 40 fois leur volume d'hydrogène par l'action d'une température de  $200^o$  dans le vide. Ces lames, chauffées ensuite dans un courant d'hydrogène, ont absorbé 16 fois le volume de ce qu'elles ont abandonné dans le vide à  $200^o$ . Ces mêmes lames, placées au pôle négatif d'un voltamètre, ont absorbé 10 fois leur volume d'hydrogène après 24 heures.

Le nickel pulvérulent, obtenu en réduisant l'oxyde de nickel dans l'hydrogène, est pyrophorique. Dans le vide, il abandonne déjà à froid une certaine quantité d'hydrogène ; il faut chauffer au rouge sombre pour le chasser entièrement. Il est alors encore pyrophorique. Soumis à l'action d'un courant d'hydrogène au rouge sombre, il absorbe un volume de gaz égal à celui qu'il avait abandonné.

**COBALT.** — Le cobalt en lingots peut absorber  $1/10^e$  de son volume d'hydrogène. Des lames minces, obtenues par électrolyse, ont perdu 35 fois leur volume d'hydrogène à  $200^o$  dans le vide. Chauffées ensuite dans l'hydrogène, elles en ont absorbé 24 vo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 788.

lumes. Placées au pôle négatif d'un voltamètre, elles en ont absorbé 7 volumes.

Le cobalt pyrophorique perd son hydrogène dans le vide encore plus facilement que le nickel ; tout le gaz peut être expulsé à 100° sous la pression ordinaire ; son volume est à peu près 100 fois celui du métal. Chauffé ensuite dans l'hydrogène, il peut en redissoudre la même quantité.

FER. — Les expériences antérieures ont établi que le fer doux, en lingot, peut dissoudre  $\frac{1}{6}$  de son volume d'hydrogène à 800°, et la fonte grise au bois plus de la moitié de son volume.

Le fer obtenu par réduction électrolytique du chlorure de fer, en présence du sel ammoniac, dégage, comme on sait, de l'hydrogène au contact de l'eau (260 fois son volume, d'après M. Cailletet).

Quant au fer pyrophorique, il se comporte comme le nickel et le cobalt pyrophoriques. La proportion d'hydrogène qu'il peut fixer est difficile à déterminer, car ce métal décompose lentement l'eau vers 100°, et même déjà à froid. 1 gramme de fer pyrophorique, maintenu dans l'eau purgée d'air et à 15°, a dégagé régulièrement de l'hydrogène pendant deux mois.

En résumé, le fer, le nickel et le cobalt absorbent directement le gaz hydrogène, sans qu'on puisse affirmer qu'il y ait combinaison.

**Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argelès (Pyrénées) ; par M. Lecoq de BOISBAUDRAN (1).**

1. L'oxyde du nouveau métal (ou peut-être un sous-sel) est précipité à la longue par le zinc métallique dans une solution de chlorures ou de sulfates. Ce n'est pas le métal lui-même qui paraît être réduit.

2. Le chlorure est précipité par une faible quantité d'ammoniaque. Dans un mélange contenant un excès de chlorure de zinc, le nouveau corps est précipité avant le zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque ; il se trouve presque entièrement dans les premières portions précipitées.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 493. — Pli cacheté déposé le 30 août 1875 et ouvert le 20 septembre.

3. Même dans des conditions correspondant à un état de peroxydation, l'oxyde est soluble dans l'ammoniaque en excès.

4. Les sels sont précipités par le sulfure ammonique ; le précipité paraît être insoluble dans un excès de sulfure.

5. Les sels sont précipités par  $H^2S$  en présence d'acétate ammonique et de beaucoup d'acide acétique libre. En présence du zinc, le nouveau corps se concentre dans les premières portions de sulfures déposés. Il a fallu pourtant six précipitations successives pour l'enlever complètement au sulfure de zinc.

6. Les sels ne sont pas précipités par  $H^2S$  en présence d'un peu d'acide chlorhydrique libre.

7. L'oxyde se redissout dans un excès de carbonate ammonique.

8. La faible quantité de substance dont disposait l'auteur ne lui a pas permis d'isoler le nouveau corps de l'excès de zinc. Les quelques gouttes de chlorure de zinc dans lesquelles s'était concentré le gallium donnent, sous l'action de l'étincelle, un spectre composé principalement d'une raie violette étroite placée à peu de chose près à 417 sur l'échelle des longueurs d'onde. Il existe aussi une très-faible raie vers 404.

A ces premières indications consignées dans le pli cacheté déposé par l'auteur, ce dernier ajoute les suivantes :

Le sulfure est réellement insoluble dans le sulfure ammonique ; il paraît devoir être blanc comme le sulfure de zinc. Les sels sont précipités à froid par le carbonate barytique.

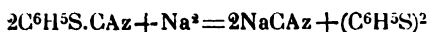
La raie 417 se produit avec le chlorure dans la flamme du gaz, mais elle est plus faible qu'avec l'étincelle éclatant sur la solution. Le spectre est plus brillant avec une étincelle de longueur moyenne qu'avec une étincelle très-courte.

Quand on chauffe le chlorure de zinc hydraté, contenant des traces de gallium, jusqu'au point où il se forme une petite quantité d'oxychlorure de zinc, tout le gallium reste à l'état insoluble, sous forme d'oxychlorure sans doute. Ce dépôt est soluble dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

## CHIMIE ORGANIQUE.

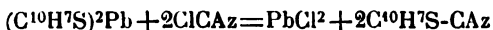
Sur les sulfocyanates organiques; par M. O. BILLETER (1).

*Sulfocyanate de phényle.* L'amalgame de sodium agit sur cet éther comme sur le sulfocyanate d'éthyle, d'après l'équation.



La réaction commence vers 100° et est complète à 120°. L'iso-sulfocyanate (essence de moutarde) n'est pas attaqué dans ces conditions.

*Sulfocyanate de naphthyle.* Il a été préparé par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur le β naphthyle-mercaptide de plomb :



C'est une masse solide, blanche et brillante, qui se sépare lentement de sa solution alcoolique additionnée d'eau. Cet éther est inodore, fusible à 35°, et se décompose par la distillation.

Le β naphthyle-mercaptide de plomb, qui forme une poudre cristalline jaune orange, avait été préparé par l'addition d'acétate de plomb à la solution alcoolique du β sulfhydrate de naphthyle.

Ce dernier, qui est en lamelles brillantes, fusibles à 75°, s'obtient par la réduction du chlorure naphthyle-sulfureux β résultant de l'action de  $PCl^5$  sur le naphthyle-sulfite β de sodium.

Traité par le sulfhydrate de potassium, le sulfocyanate de naphthyle se transforme en sulfhydrate de naphthyle et sulfocyanate de potassium. Traité par HCl concentré, il fixe de l'eau et se double en sulfhydrate de naphthyle, acide carbonique et ammoniac.

L'amalgame de sodium le convertit à 150° en bisulfure de naphthyle  $(C^{10}H^7S)^2$ , qui cristallise en faisceaux de petites aiguilles, fusibles à 132°.

*Sulfocyanate d'allyle.* On pouvait espérer obtenir le véritable sulfocyanate d'allyle par l'action du chlorure de cyanogène sur le dérivé plombique du sulfhydrate d'allyle décrit par MM. Cahours et Hofmann. Ce mercaptide de plomb, qui est très-instable, fut laissé en contact avec une solution étherée de chlorure de cyanogène. Après 12 heures le liquide fut filtré et abandonné à l'évaporation.

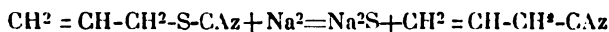
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 462.

Il resta ainsi une huile jaunâtre, douée d'une odeur particulière agréable, et présentant la composition du sulfocyanate d'allyle. Soumise à la distillation, elle donne d'abord à 82° une petite quantité de liquide, puis le thermomètre monte brusquement à 150°, et ce qui distille alors présente tous les caractères de l'essence de moutarde.

Les réactions suivantes montrent que le produit primitif est bien le véritable sulfocyanate d'allyle.

Le sulfhydrate de potassium le transforme en sulfhydrate d'allyle et sulfocyanate de potassium.

L'amalgame de sodium le convertit en *isocyanure d'allyle* facile à reconnaître à son odeur ; la réaction se représente par l'équation :



L'essence de moutarde n'est pas modifiée dans les mêmes conditions.

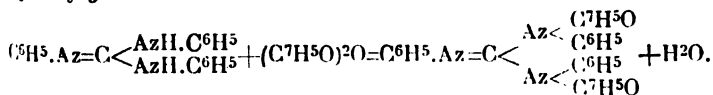
**Action des anhydrides d'acides sur la guanidine et ses dérivés :**  
par M. Dav. MAC-CREATH (1).

L'auteur a montré que l'action de l'anhydride benzoïque sur la guanidine donne naissance à une urée substituée :



Les guanidines substituées se comportent différemment ; il se forme des guanidines plus substituées, et il ne se sépare pas d'ammoniaque.

De la triphényle-guanidine fut chauffée à 100° avec de l'anhydride benzoïque : il se forma un liquide sirupeux qui se prit par le refroidissement en une masse vitreuse, soluble dans l'alcool. La solution alcoolique laisse déposer des lamelles fusibles à 185°. L'analyse de ce composé a conduit à la formule d'une *dibenzoyl-triphénylguanidine* :



L'anhydride acétique agit de même. La *diacétyle-triphénylguanidine* formée cristallise dans l'alcool en cristaux brillants, fu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 383.

sibles à 131°. L'acide chlorhydrique bouillant la dédouble en acide acétique et triphénylguanidine.

La diphénylguanidine et l'anhydride benzoïque fournissent des cristaux clinorhombiques, fusibles à 102°; c'est un dérivé dibenzoylique.

L'auteur se propose d'étendre cette étude à l'uréthane. Il donne pour le point de fusion de ce corps 47 à 50°.

**Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique et sur l'alcool méthylique; par M. A. RENARD (1).**

Quand on électrolyse de l'alcool additionné de 5 % d'acide sulfurique, il y a un abondant dégagement d'hydrogène au pôle négatif, tandis que l'oxygène, au lieu de se dégager au pôle positif, est employé à oxyder l'alcool.

Si l'on distille le liquide, de couleur ambrée, après 48 heures, il commence à bouillir à 42-43°, et la température s'élève rapidement à 86°. Le liquide distillé, additionné de chlorure de calcium, laisse surnager un liquide d'une odeur forte. Il donne à la distillation du formiate et de l'acétate d'éthyle mélangés d'aldéhyde; mais il contient, en outre, de l'acétal bouillant à 104° et un composé nouveau, l'éthylate d'éthylidène, distillant à 88-90°. Pour les isoler, on saponifie les éthers par la potasse, on distille et on traite le produit distillé par l'eau et le chlorure de calcium. On les sépare ensuite par distillation fractionnée.

Le produit passant à 88-90° est peu soluble dans l'eau, insoluble dans une solution de chlorure de calcium ou de carbonate potassique. Son analyse a conduit à la formule  $C^4H^{10}O^3$ . L'oxydation le transforme en acide acétique. On peut l'envisager comme du *mono-éthylate d'éthylidène*  $\begin{matrix} C^2H^5O \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} ) \\ ) \end{matrix} C^2H^4$ , l'acétal lui-même représentant, comme on sait, le diéthylate.

Le résidu de la distillation de l'alcool électrolysé renferme de l'acide éthylsulfurique. Celui-ci doit sa formation non à l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool, mais à l'oxydation préalable de ce dernier.

En opérant de même avec l'alcool méthylique, il se dégage au pôle positif de petites quantités de gaz composé d'oxyde de méthyle, d'acide carbonique et, probablement, d'éther méthylique

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 105 et 236.

La distillation, après l'électrolyse, fournit du méthylal, dont le rendement est assez avantageux. Il ne se forme pas d'acétone si l'alcool employé est pur, mais toujours du formiate et de l'acétate de méthyle.

Enfin, le résidu de la distillation renferme de l'acide méthyl-sulfurique.

**Action de l'alcool méthylique sur le sel ammoniac:**

par M. W. WEITH (1).

On sait que l'alcool méthylique agit sur le chlorhydrate d'aniline en donnant de la méthyle et de la diméthylaniline. Cette réaction est évidemment la conséquence d'une dissociation du chlorhydrate d'aniline. L'acide chlorhydrique résultant de cette dissociation transforme l'alcool méthylique en chlorure de méthyle et ce dernier réagit ensuite sur l'aniline en donnant de la méthylaniline et de l'acide chlorhydrique libre, et ainsi de suite.

Le sel ammoniac devrait éprouver une transformation analogue. Dans le fait, M. Berthelot a observé il y a longtemps (2), que le sel ammoniac fournit à 300° avec l'alcool méthylique de la diméthylaniline. L'auteur a approfondi cette réaction et il a reconnu que la méthylation du sel ammoniac peut être complète.

Deux grammes de sel ammoniac furent chauffés à 280-285° avec de l'alcool méthylique pur. Le contenu des tubes était entièrement liquéfié et formé de deux couches dont la supérieure se volatilise à l'ouverture du tube et est formée d'*éther méthylique* résultant de l'action d'une partie du chlorure de méthyle formé sur l'alcool méthylique.



Le résidu du tube, légèrement alcalin, fut distillé avec de la baryte, et la base volatilisée fut recueillie dans l'alcool; elle fut reconnue pour de la *triméthylamine* pure d'après l'analyse de chloroplatinate. Quant au résidu barytique, privé de l'excès de baryte et du chlorure de baryum, il fournit un chloroplatinate cristallisable en octaèdres brillants, d'un jaune orange qui constitue le chloroplatinate de *tétraméthylammonium*.

Un essai quantitatif fit voir que 8 % du sel ammoniac se trans-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 458.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVIII, p. 69.



forme en triméthylamine et le reste en chlorure de tétraméthylammonium. Ce sont les seuls produits de transformation du sel ammoniac en présence d'un grand excès d'alcool méthylique.

Si l'on augmente la proportion de sel ammoniac, il se forme en outre de la méthylamine et probablement de la diméthylamine.

Chose remarquable, l'alcool éthylique est presque sans action sur le sel ammoniac.

Pour reconnaître la présence des monamines, l'auteur utilise les réactions signalées par M. Hofmann, et qui consistent, la première dans l'action du chloroforme, qui donne naissance à l'isocyanure correspondant; la seconde, dans l'action du sulfure de carbone, qui produit l'isosulfocyanate ou essence de moutarde correspondante. Cette dernière réaction, effectuée en présence de chlorure ferrique, au lieu de chlorure mercurique, paraît être plus sensible que la première. L'odeur de l'essence de moutarde se produit encore avec 1 1/2 milligramme d'éthylamine.

**Action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées sur le fulminate de mercure; par M. A. STEINER (1).**

L'auteur a déjà montré (t. XXII, p. 469) que l'action de l'aniline sur le fulminate de mercure donne naissance à deux corps : l'un neutre, fusible à 149°; l'autre basique, qui fond à 146°, et qui représente une diphénylguanidine. Cette dernière est contenue dans le produit de la réaction à l'état de combinaison mercurique. Pour séparer cette combinaison du corps neutre, on traite le produit de la réaction par l'alcool qui ne dissout que ce dernier. Celui-ci, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, fond exactement à 147°. Son analyse et ses réactions le caractérisent comme de la monophénylurée  $C^7H^8Az^2O$ .

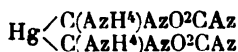
La combinaison mercurique de la diphénylguanidine, restant après le traitement par l'alcool, est difficile à purifier à cause de son peu de solubilité dans l'eau.

La paratoluidine, en agissant sur le fulminate de mercure, donne de même de la paracrésylurée, fusible à 180° et de la dicrésylguanidine fusible à 168°. La naphthylamine agit de même. Ces deux bases exercent une action beaucoup moins énergique que l'aniline, et il faut chauffer pour établir la réaction.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 518.

*Action de  $\text{AzH}^3$  sur le fulminate de mercure.* — L'action de l'aniline, etc. sur le fulminate de mercure rendait probable la formation de l'urée et de la guanidine dans l'action de l'ammoniaque. Ces deux composés prennent en effet naissance. Mais il se produit en outre deux dérivés nitrés, d'un poids moléculaire élevé, dont l'un, notamment, présente des caractères intéressants.

Le produit immédiat de la réaction est un composé qu'on peut regarder comme résultant de deux molécules de fulminate dans lesquels 1 atome de mercure est remplacé par deux groupes  $\text{AzH}^4$  :



Ce corps est décomposé après quelque temps à froid par un excès d'ammoniaque, avec séparation de  $\text{HgO}$ . Cette décomposition est instantanée à  $60-70^\circ$ . La solution renferme alors de l'urée, de la guanidine et les deux corps nitrés signalés ci-dessus.

On chasse l'excès d'ammoniaque au bain-marie, puis l'on ajoute de l'eau à la solution. L'un des corps nitrés se précipite à l'état de combinaison mercurique ; le second corps nitré cristallise après une nouvelle concentration et addition de  $\text{HCl}$ . L'urée et la guanidine sont contenues dans les eaux-mères.

Le premier corps nitré, mis en liberté par l'hydrogène sulfuré, est amorphe, tandis que le second cristallise en petites aiguilles. Mais leur composition est la même, soit  $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{Az}^{11}\text{O}^3$ .

Lorsque l'action de l'ammoniaque a lieu sous pression, à  $70^\circ$  ; il se forme en outre un troisième dérivé nitré qui renferme  $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{Az}^{11}\text{O}^3 - \text{CAz}^2\text{H}^2 = \text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}^9\text{O}^3$  ; sa combinaison argentique a pour composition  $\text{C}^6\text{H}^9\text{Ag}^3\text{Az}^9\text{O}^3$ .

Ce dernier dérivé nitré cristallin est en longues aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. Sa solution est neutre ; néanmoins il donne des sels métalliques bien cristallisés. L'acide chlorhydrique le décompose à  $150^\circ$  en acide carbonique et ammoniaque ; l'eau agit de même.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour établir la constitution et les relations de ces divers dérivés.

**Faits relatifs à l'hydantoïne; par M. Ad. BÄYER (1).**

M. E. Mulder, dans différentes notes relatives à l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la bromacétylurée, a avancé que, contrairement aux recherches de M. Baeyer, il ne se forme pas d'hydantoïne dans cette réaction. L'auteur maintient ses précédentes indications et montre que les résultats contraires de M. Mulder tiennent à ce que ce chimiste n'a employé qu'une quantité insuffisante d'alcool ammoniacal.

**Faits relatifs aux combinaisons nitrées; par M. J. TSCHERNIAK (2).**

D'après M. Preibisch, le nitrométhane se transforme par l'action du chlorure de chaux en chloronitrométhane. Comme les dérivés nitrés, en général, ont une tendance à fournir de la chloropicrine  $\text{CCl}_3(\text{AzO}^2)$ , il est étonnant de voir précisément le nitrométhane  $\text{CH}_3(\text{AzO}^2)$  faire exception. En répétant plusieurs fois l'expérience de M. Preibisch, l'auteur a toujours obtenu un mélange de nitrométhane non modifié et de chloropicrine, faciles à séparer par la potasse ou par distillation. Il est évident que M. Preibisch a analysé un mélange de ces deux corps, présentant fortuitement la composition du chloronitrométhane.

Comme contrôle, l'auteur a préparé par une autre voie le chloronitrométhane, et lui a trouvé des caractères tout différents de ceux que lui a assignés M. Preibisch.

20 grammes de nitrométhane, convertis en sel de sodium, furent ajoutés par petite portion à 3 litres d'eau de chlore saturée à 10°. Une série de distillations méthodiques du mélange aqueux fournit le chloronitrométhane pur. Ce composé est une huile incolore, distillant à 122-123° (3); densité à 15° = 1,466. Il se dissout dans une grande quantité d'eau. Son odeur rappelle celle de la chloropicrine. Il se dissout dans les alcalis étendus; la potasse concentrée le décompose. Il donne comme tous les dérivés nitrés primaires la réaction des acides nitroliques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 612.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 608.

(3) Ce point d'ébullition est supérieur à celui du nitrométhane (101°) et de la chloro-picrine (112°). De semblables relations ont été signalées par M. Bischoff pour les dérivés chlorés de l'acétonitrile (l. 1).

*Chlorodibromonitrométhane* ou *chlorodibromo - picrine*  $\text{CClBr}^2\text{AzO}^2$ . — Ce composé se forme par l'action du brome sur le chloronitrométhane. On lave le produit avec de la potasse concentrée, on le distille avec de l'eau et on le sèche sur le chlorure de calcium. C'est une huile ayant l'odeur de la chloropicrine, de 2,421 de densité à 15°; chauffé seul, ce corps se décompose avec production de vapeurs rouges. Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis.

M. V. Meyer a fait voir que l'acide chlorhydrique aqueux double à 100° le nitréthane en acide acétique et hydroxylamine. La réaction a lieu également avec une solution alcoolique ou étherée de HCl, à 120° pour la première; à 160° pour la seconde. Le nitrométhane subit ce dédoublement déjà à froid avec l'acide chlorhydrique alcoolique.

Le *zinc-éthyle* agit avec une grande violence sur le nitréthane, comme sur la nitrobenzine. L'auteur se réserve l'étude de ces réactions.

**Produits d'addition de l'allylamine; par M. L. HENRY (1).**

L'allylamine se combine énergiquement au brome, mais en donnant des produits résineux. Ses sels donnent des réactions plus nettes. La solution aqueuse du chlorhydrate donne le sel  $\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{AzH}^2.\text{HCl}$ , cristallisable en fines aiguilles, ou dans l'alcool, en prismes bien développés. Le chloroplatinate correspondant cristallise en belles tables rouges.

La base bromée libre  $\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{AzH}^2$  est une huile peu soluble dans l'eau, se prenant en une masse résineuse par la dessiccation sur l'acide sulfurique; le produit résineux est probablement plus ou moins altéré, car il ne régénère pas le chlorhydrate cristallisé.

Le chlorure d'iode se combine au chlorhydrate d'allylamine. Le produit  $\text{C}^3\text{H}^3\text{ICl}.\text{AzH}^2.\text{HCl}$  est soluble dans l'eau et incristallisable; le sel sec est résineux. Le chloroplatinate cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse en lames d'un jaune-rouge.

**Sur les combinaisons propargyliques; par M. L. HENRY (2).**

Le *chlorure de propargyle*  $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}$  s'obtient par l'action de  $\text{PCl}^3$  sur l'alcool propargylique. C'est un liquide incolore, mobile, doué

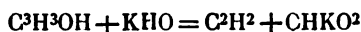
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 399.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 398.

d'une odeur très-désagréable, insoluble dans l'eau, bouillant à 65°; densité à 5° = 1,0454.

L'*iodure*  $C^3H^3I$ , préparé par l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool propargylique, se sépare par l'addition d'eau froide sous forme d'une masse solide blanche, brunissant très-vite à la lumière et possédant une odeur pénétrante. Il est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise de sa solution alcoolique en fines aiguilles feutrées fusibles à 48-49°.

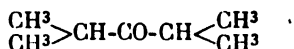
La potasse dédouble nettement l'alcool propargylique en acétylène et acide formique (ou carbonique).



Cette réaction confirme la formule  $CH \equiv C - CH^2(OH)$  assignée par l'auteur à l'alcool propargylique.

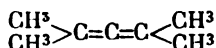
**Sur un nouvel hydrocarbure  $C^7H^{12}$ ; par M. L. HENRY (1).**

Cet hydrocarbure a été obtenu à l'aide de l'isobutyron



obtenue par la distillation sèche de l'isobutyrate de calcium. Soumise à l'action de  $PCl^5$ , cette acétone donne deux produits,  $C^7H^{14}Cl^2$  et  $C^7H^{13}Cl$ . Le premier se dédouble en donnant le second et  $HCl$  par la distillation.

Le corps  $C^7H^{13}Cl$  est un liquide incolore, bouillant à 118-120°; densité à 9° = 0,9513. L'un et l'autre chlorures, chauffés avec de la potasse alcoolique, fournissent l'hydrocarbure  $C^7H^{12}$ , qui constitue un liquide incolore d'une odeur très-désagréable. Il bout à 70°, se combine au brome, etc., mais il ne constitue pas un carbure acétylénique proprement dit. Il a sans aucun doute pour structure :



L'auteur le nomme *tétraméthylallène*.

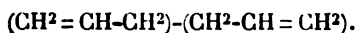
L'auteur rappelle à cette occasion la classification qu'il a établie pour les carbures  $C^nH^{2n-2}$ ; il les partage en trois groupes, qui peuvent eux-mêmes se diviser en sous-groupes. Le premier renferme ceux dérivant des carbures saturés, par soustraction de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 400.

deux molécules d'hydrogène à deux groupes carbonés. Leur forme générale est  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ . Le plus simple est l'acétylène  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ ; les autres en sont des dérivés de substitution. Ce groupe renferme les carbures acétyléniques proprement dits.

Le deuxième groupe résulte de la soustraction de deux molécules d'hydrogène à trois groupes carbonés. Il a pour type  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ; le valérylène de M. Reboul et le tétraméthylallène décrit plus haut en sont des dérivés méthylés.

Dans le troisième groupe, ce sont quatre groupes carburés qui abandonnent les quatre atomes d'hydrogène; ces carbures sont deux fois diatomiques et peuvent être considérés comme résultant de l'union de deux résidus de carbures diatomiques. C'est ainsi que le diallyle a sans doute pour structure :



Nous devons renvoyer au mémoire original pour les considérations qui suivent.

#### Préparation des carbures acétyléniques à l'aide des aldéhydes

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{CH}_2\cdot\text{COH}$ ; par M. G. BRUYLANTS (1).

M. L. Henry a fait connaître, il y a quelque temps, ce mode de production des carbures acétyléniques. L'auteur l'a appliqué aux aldéhydes valérique, cœnanthylrique et butyrique.

*Aldéhyde valérique.* — Cette aldéhyde, dérivée de l'alcool amylique, a été traitée par le bromure de phosphore.

Le bromure d'amylidène formé  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , mis en liberté par l'eau, distille entre  $170$  et  $180^\circ$ . C'est un liquide incolore, jaunissant à l'air, insoluble dans l'eau. Chauffé avec l'eau, il fournit de l'aldéhyde valérique et de l'acide bromhydrique. La potasse alcoolique concentrée le transforme, après quelques heures d'ébullition, en bromamylène bouillant à  $110-111^\circ$ . Le bromamylène de M. Reboul, dérivé du bromure d'amylène, bout à  $114-116^\circ$ . Ces deux bromamylènes ont pour formule de structure :



Le bromamylène fut chauffé en tubes scellés avec de la potasse. Le produit de la réaction, traité par l'acide chlorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 406.

drique, lavé à l'eau et rectifié (entre 30 et 60°) fournit l'*isopropylacétylène*  $C^5H^8$ . C'est un liquide mobile, doué de l'odeur caractéristique des carbures acétyléniques. Densité à 11° = 0,652. Il forme un dibromure et un tétrabromure qui tous deux restent liquides à -20° et possèdent une odeur camphrée très-prononcée. Le dibromure bout, en se décomposant, à 175° et le tétrabromure à 275°.

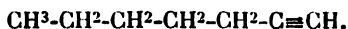
L'*isopropylacétylène* précipite les solutions ammoniacales d'argent et de cuprosom. La combinaison argentique est blanche et se colore rapidement à la lumière. Son analyse conduit à la formule  $C^5H^7Ag$ .

La combinaison cuivreuse est un précipité jaune très-oxydable, qui a pour composition  $CsH^7CuH^2O$ .

L'*isopropylacétylène* a pour structure  $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-C \equiv CH$ ; il est isomérique avec le valérylène de M. Reboul, qui n'est pas un carbure acétylénique, et avec le carbure acétylénique que M. Friedel a obtenu en partant de la méthylbutyrone, et qui renferme  $CH^3-CH^2-CH^2-C \equiv CH$ .

*Aldéhyde œnanthylique.* — Le carbure  $C^7H^{12}$  a été décrit, sous le nom d'œnanthylidène, par M. Limpricht, puis par M. Rubien; mais ces chimistes sont restés muets sur le caractère acétylénique ou non de ce carbure. L'auteur l'a préparé en partant de l'aldéhyde œnanthylique et en suivant la marche indiquée ci-dessus. Il a obtenu un mélange de carbure bouillant à 100° (heptylidène) et de *monobromœnanthylène* distillant à 165°. L'*heptylidène* possède les caractères acétyléniques: odeur et faculté de donner des dérivés argentique et cuivreux.

Comme l'aldéhyde œnanthylique de l'huile de ricin est envisagée comme une combinaison normale, on peut assigner à l'heptylidène ou œnanthylidène la formule :



*Aldéhyde butyrique.* — L'aldéhyde obtenue par la distillation d'un mélange de butyrate et de formiate de chaux conduit à un crotonylène, qui est probablement identique avec celui qui dérive de la méthyléthylacétone, et qui est décrit dans la note suivante.

**Méthode générale pour préparer les carbures acétyléniques en partant des acétones  $C^uH^{2u+1}-CH^2-CO-CH^3$  ;**  
**par M. G. BRUYLANTS (1).**

Le dichlorure obtenu par l'action de  $PCl^5$  sur le méthylbutyryle donne, ainsi que l'a montré M. Friedel, un carbure acétylénique par l'action de la potasse. M. Friedel a obtenu de même l'acétylène et le phénylacétylène en partant de l'acétone ordinaire et du méthylbenzoyle.

L'auteur a repris les expériences de M. Friedel sur le méthylbutyryle, et de M. Grimm sur la méthyle-nonylacétone de l'essence de rue, et a étendu la réaction à la méthyléthylacétone. Il arrive à cette conclusion, conforme à celle de M. Friedel, que les acétones  $C^uH^{2u+1}-CH^2-CO-CH^3$ , conduisent toutes à des carbures acétyléniques.

Le *méthylbutyryle* fut soumis à l'action de  $PCl^5$  et le produit de la réaction chauffé avec de la potasse alcoolique. On obtint ainsi du monochloramylène et une petite quantité de carbure acétylénique bouillant à  $60^\circ$ . Le monochloramylène est un liquide étheré, mobile, bouillant à  $95-97^\circ$ ; densité à  $5^\circ = 0,872$ , il est isomérique avec celui dérivé de l'aldéhyde valérique et qui bout à  $87^\circ$ .

*Orthopropylacétylène*  $C^5H^8$ . — Ce carbure se forme par l'action de la potasse alcoolique, en tubes scellés, sur le monochloramylène. Il bout à  $48-49^\circ$ ; son odeur est alliacée. Il fournit un dibromure à odeur camphrée, bouillant à  $190^\circ$ , et un tétrabromure bouillant à  $275^\circ$ , encore liquide à  $-15^\circ$ . Ce carbure fournit les combinaisons métalliques  $C^5H^7Ag$  et  $C^5H^7Cu$ .

*Méthylepropionyle*. — Elle a fourni, par l'action de  $PCl^5$ , un chlorure de butylène bouillant à  $95-97^\circ$ . Ce chlorure est insoluble dans l'eau qui le transforme, sous l'influence de la chaleur, en acétone et acide chlorhydrique. La potasse alcoolique le convertit en chlorobutylène  $C^4H^7Cl$ , qui bout à  $55^\circ$  et qui donne, par l'action de la potasse sous pression, un *crotonylène* bouillant à  $18^\circ$  et présentant les caractères acétyléniques.

*Méthyle-nonylacétone*. — Le carbure qui en dérive, et que l'auteur nomme *rutylidène*, constitue une huile bouillant à  $210-215^\circ$ , donnant, avec une solution ammoniacale d'argent, un précipité blanc, se colorant déjà sous l'eau, un peu soluble dans l'alcool et

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, . VIII, p. 410.



dans l'éther. La combinaison cuivreuse est un précipité jaune brun. Le rutilidène a pour formule  $C^9H^{19}-C\equiv CH$ .

Si l'on traite la méthylnonylacétone par  $PCl^3Br^2$ , au lieu de  $PCl^5$ , on obtient un dérivé monobromé bouillant vers  $230^\circ$  et présentant les caractères acétyléniques. Ce dérivé a sans doute pour formule  $C^9H^{18}Br-C\equiv CH$ .

*Action de  $PCl^3Br^2$  sur le méthylbutyryle.* — On obtient un dibromure que l'ébullition dédouble en  $HBr$  et *amylène bromé* bouillant à  $122-123^\circ$ ; densité à  $5^\circ = 1,10$ .

*Action de  $PCl^5$  sur l'aldéhyde valérique.* — On obtient du chlorure d'amylidène bouillant après purification à  $128-130^\circ$  et donnant par l'action de la potasse un mélange d'amylène chloré bouillant à  $85-87^\circ$  et d'isopropylacétylène.

*Action de  $HCl$  sur l'aldéhyde valérique.* — Lorsqu'on fait passer un courant de  $HCl$  sec à travers de l'aldéhyde valérique refroidi, celle-ci s'échauffe, et l'on obtient deux couches dont l'inférieure est de l'eau. La couche supérieure distille entre  $150$  et  $250^\circ$  et renferme l'éther  $\left. \begin{matrix} C^5H^{10}Cl \\ C^5H^{10}Cl \end{matrix} \right\} O$ , qui bout à  $180^\circ$ .

#### Sur les aldéhydes polymérisées; par M. G. BRUYLANTS (1).

Ayant cherché à dessécher l'aldéhyde valérique sur le carbonate potassique, l'auteur a obtenu un produit solide, cristallisable dans l'éther, et présentant la composition de l'aldéhyde valérique. La densité de vapeur de ce produit polymérisé est  $3,30$ , au lieu de  $3,00$  qui est celle de l'aldéhyde valérique normale. Il est probable que la différence n'est aussi faible que parce que la réduction du produit en vapeur le ramène presque entièrement à la molécule primitive.

Ce polymère cristallise en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, etc. Il fond à  $83-84^\circ$  et se décompose à  $108^\circ$  en un liquide qui ne se solidifie plus que difficilement.

*Aldéhyde œnanthylque.* Cette aldéhyde se prend après quatre jours, au contact du carbonate potassique, en une masse solide qu'on purifie par lavage à l'eau et par plusieurs cristallisations. Le produit polymérisé fond à  $51-52^\circ$ . Chauffé à  $160-170^\circ$  il four-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 414.

nit à la distillation un liquide aldéhydique se concrétant facilement par le refroidissement.

L'*aldéhyde ordinaire* se résinifie complètement au contact du carbonate potassique, après 2 à 3 jours.

L'*aldéhyde benzoïque* ne se transforme que lentement, et en très-petite quantité, en benzoïne.

L'*acroléine* placée dans un flacon rempli d'acide carbonique, en contact avec du carbonate potassique, se solidifie complètement après 15 jours. Le produit présente tous les caractères du *disacryle* qui, s'étant formé à l'abri de l'air ne peut représenter qu'un polymère de l'acroléine.

#### Recherches sur les sulfines; par M. A. CAHOURS (1).

Dans ses recherches antérieures, l'auteur avait obtenu par l'action du bromure d'éthylène sur le sulfure de méthyle le bromure d'une sulfine complexe, renfermant le radical éthylène et auquel, d'après l'analyse du chloroplatinate correspondant, il avait cru pouvoir assigner la formule  $S^2(CH^3)^4(C^2H^4)Br^2$ . M. Dehn est arrivé à un résultat différent et a reconnu que, dans cette réaction, il se forme du bromure de triméthylsulfine en même temps qu'un bromure plus complexe, dont le chloroplatinate aurait la formule peu probable  $S^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^4 \\ (C^2H^4)_2 \end{matrix} \right\} Cl^4(PtCl^4)^2$ . L'auteur en reprenant ces expériences confirme la formation du bromure de triméthylsulfine signalée par Dehn, mais il met en doute la formule assignée par ce chimiste à la sulfine complexe produite en même temps, en petite quantité. Il a étendu ses recherches à l'action des bromures et iodures de divers radicaux sur le sulfure de méthyle.

*Action du bromure de benzyle sur le sulfure de méthyle.* — Le mélange de ces deux corps forme un liquide homogène à peine coloré. Si on chauffe ce mélange à 100° dans des tubes scellés, on voit immédiatement se séparer un liquide visqueux, pesant, jaunâtre, qui finit par se prendre en une masse solide brunâtre, au milieu de laquelle on distingue des cristaux. Cette substance est accompagnée d'une huile mobile jaunâtre. Cette dernière, soumise à la distillation, fournit l'excès de sulfure de méthyle (40 à 45°) et un liquide passant à 200-205°. La matière solide, en

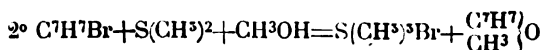
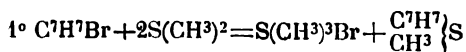
(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1317.

très-grande partie soluble dans l'eau, fournit par cristallisation de beaux prismes de bromure de triméthylsulfine.

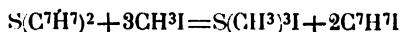
Lorsqu'au mélange de bromure de benzyle et de sulfure de méthyle on ajoute de l'alcool méthylique, dans le but de régulariser la réaction, ce dernier prend part à la réaction. Après quelques heures de chauffe, le liquide se sépare en deux couches distinctes ; l'inférieure, incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse de prismes entrecroisés ; la supérieure, huileuse, très-mobile et brunâtre.

Les cristaux sont comme précédemment du bromure de triméthylsulfine. La partie huileuse, soumise à la distillation, abandonne d'abord les corps qui n'ont pas réagi ; le thermomètre monte alors et reste stationnaire à 166-172° ; cette portion distille, après rectification, à 168-170°. Enfin les dernières portions passent à 200°. La portion bouillant à 168-170°, de beaucoup la plus abondante, est de l'oxyde de méthylebenzyle. Quant au liquide bouillant à 200°, il représente le sulfure de méthylebenzyle.

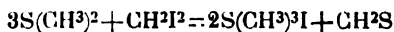
Les réactions précédentes s'expliquent par les équations :



*Action de l'iodeure de méthyle sur le sulfure de benzyle.* — La réaction s'établit facilement à 100° et les produits sont de l'iodeure de triméthylsulfine et de l'iodeure de benzyle.

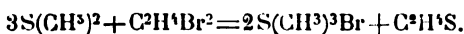


*Action du diiodeure de méthylène sur le sulfure de méthyle.* — La réaction est complète à 100° après une ou deux heures, et l'on obtient une masse cristalline brunâtre, que l'eau sépare en deux parties, l'une soluble, qui n'est autre que l'iodeure de triméthylsulfine ; la seconde, huileuse, qui se dédouble par la distillation en un produit bouillant vers 170°, et un autre passant vers 200°. Ce dernier, abandonné à lui-même, se prend peu à peu en une masse cristalline douée d'une odeur d'oignon très-prononcée et qui constitue le sulfure de méthylène décrit par M. A. Girard et par M. Hofmann. La réaction produite s'exprime donc par l'équation :



*Action du bromure d'éthylène sur le sulfure de méthyle.* — Cette

action est toute semblable à la précédente, car elle donne naissance au bromure de triméthylesulfine et à du sulfure d'éthylène :



**Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée ;** par MM. A. CAHOURS et E. DEMARÇAY (1).

Les huiles examinées par les auteurs provenaient de la fabrication de bougies stéariques de M. Fournier, à Marseille. L'un des échantillons distillait au-dessous de 100° et a été trouvé formé des *hydrures d'amyle*, d'*hexyle* et d'*heptyle*.

L'autre échantillon a fourni à la distillation fractionnée de l'*hydrure d'heptyle* (96-98°) ; de l'*hydrure d'octyle* (118-120°) ; de l'*hydrure de nonyle* (138-140°) ; de l'*hydrure de décyle* (158-160°) ; de l'*hydrure d'undécyle* (176-178°), et une petite quantité d'*hydrure de duodécyle* (vers 200°) ; enfin, vers 280°, quelques centimètres cubes d'un carbure qui est probablement l'*hydrure de cétyle*  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ .

**Action de l'oxygène électrolytique sur la glycérine ;**  
par M. Ad. RENARD (2).

La glycérine, additionnée des deux tiers de son volume d'eau acidulée d'acide sulfurique fournit, par l'action de l'oxygène électrolytique, divers produits d'oxydation, parmi lesquels les acides formique, acétique et glycérique, la première aldéhyde glycérique et un produit sirupeux fournissant un sel barytique dont la formule paraît être  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O})_2\text{Ba}$  et renfermant sans doute d'après cela l'acide correspondant à la deuxième aldéhyde glycérique.

L'aldéhyde glycérique (3)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , qui n'a été obtenue qu'en petite quantité, se présente sous l'aspect d'une masse blanche, amorphe, dure, d'une odeur pénétrante, fusible vers 92° et partiellement sublimable. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse s'échauffe avec le bisulfite de soude. Elle réduit

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1568.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 188.

(3) Ce corps pourrait bien n'être autre que le trioxyméthylène, dont il se rapproche par ses caractères et surtout par la composition de son dérivé ammoniacal, qui est celle de l'hexaméthylénamine de M. Butlerow.

(Rédaction.)

à froid le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec l'ammoniaque une combinaison cristallisée renfermant 36 à 37 % d'azote.

L'oxydation transforme cette aldéhyde en acides formique et acétique.

**Sur la préparation de l'acide lévulinique; par M. Fr. BENTE (1).**

L'acide lévulinique, décrit récemment par MM. Tollens et de Grote (t. xxiii, p. 507), ne se forme qu'en petite quantité par l'action de l'acide sulfurique sur le sucre. L'auteur a recherché si d'autres substances donnent un meilleur rendement, et il a opéré sur le papier à filtrer, le bois de sapin et la mousse Caragheen. C'est cette dernière substance qui en a fourni le plus, sans pourtant dépasser le rendement que donne le sucre.

Le papier et le bois ont fourni en outre du glucose et la mousse un sirop incristallisable, légèrement lévogyre. Dans tous les cas, il y a eu production d'acide formique.

En cherchant à préparer le lévulinate d'argent, par dissolution de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans l'acide libre (produit par le sel de zinc et  $\text{H}^2\text{S}$ ), l'auteur a obtenu de petits mamelons cristallins peu solubles dans l'eau, solubles dans une solution d'azotate de zinc et qui paraît être un *lévulinate d'argent isomérique*.

**Sur les dérivés de l'aniline; par M. Ed. MILLS (2).**

Dans la préparation de la chloraniline, de la bromaniline, etc., par le traitement d'une anilide par le chlore, etc., il se forme ordinairement des dérivés mono-, bi- et trisubstitués. Pour séparer ces produits, l'auteur les traite par un excès d'acide chlorhydrique au dixième, pendant une heure, à  $100^\circ$ . La solution renferme après 24 heures les dérivés mono- et bisubstitués; la partie insoluble renferme une partie de dérivé disubstitué et tout le dérivé trisubstitué; cette partie insoluble est traitée à plusieurs reprises de la même manière, jusqu'à ce qu'elle ne cède plus rien à l'acide chlorhydrique. Pour achever la purification du dérivé trisubstitué, accompagné de produits goudronneux, on le distille soit seul, soit avec l'acide chlorhydrique.

Quant à l'extrait chlorhydrique, on le précipite par l'ammo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. viii, p. 416.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clxxvi, p. 352.

niaque, dont il faut éviter un grand excès; on reprend le précipité par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on traite le résidu par l'eau chaude qui dissout tout le dérivé monosubstitué et décompose une partie du chlorhydrate bisubstitué. Après plusieurs traitements semblables, la séparation des dérivés mono- et bisubstitué est complète. Le dérivé mono-substitué est finalement distillé dans la vapeur d'eau et soumis à plusieurs cristallisations.

L'auteur obtient l'acétanilide par l'ébullition de l'aniline avec l'acide acétique cristallisable. Pour préparer les dérivés substitués, il est inutile d'isoler l'acétanilide; il suffit de diriger un courant de chlore ou de vapeur de brome à la surface d'une solution d'aniline sèche dans 2 à 3 fois son poids d'acide acétique. Le traitement direct de l'aniline seule ne donne pas de bons résultats à cause de la formation de beaucoup de produits secondaires.

La *trichloraniline* préparée par l'auteur fondait à 77°05 et possédait une odeur faible; elle diffère sous ces deux rapports de celle obtenue par M. Lesimple en réduisant la trichloronitrobenzine; cette trichloraniline fondait à 96°,5 et possédait une odeur pénétrante et désagréable.

La *monobromaniline* préparée par l'acétanilide fond à 61°,8; la *dibromaniline* à 78°,82 et la *tribromaniline* à 116°,28.

L'iodaniline a été préparée par l'action de l'iode sur l'aniline, en présence d'oxyde de plomb; son rendement est faible. Après plusieurs cristallisations, son point de fusion est situé à 86°, mais il change encore par de nouvelles cristallisations. Elle ne donne pas un chloroplatinate insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

**Sur l'acide bromophénylesulfureux; par M. C. GOSLICH (1).**

L'auteur a étudié l'acide bromophénylesulfureux obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la bromobenzine. Cet acide a déjà été préparé par divers auteurs (Garrick, Huebner et Alsberg, Wœlzl). L'auteur le distingue par la lettre  $\delta$ . Pour s'assurer qu'il ne se forme pas plusieurs isomères dans sa préparation, ou a soumis son sel barytique à des cristallisations fractionnées; mais toutes les portions se sont montrées identi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 352.

ques. Ce sel forme de grandes lames brillantes renfermant  $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba$ .

*Sel d'ammonium*  $C^6H^4Br.SO^3AzH^4$ . Prismes volumineux limpides. Le sel de sodium forme de fines aiguilles anhydres.

*Sel de calcium*  $(C^6H^4BrSO^3)^2Ca + 2H^2O$ . Cristaux mamelonnés.

*Sel de plomb*  $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb + 2H^2O$ . Cristaux mamelonnés.

Le chlorure  $C^6H^4BrSO^3Cl$  cristallise dans l'éther en cristaux volumineux ressemblant à l'axinite. Il fond à  $75^\circ$ .

L'amide  $C^6H^4BrSO^3AzH^3$  cristallise en aiguilles fusibles à  $160-161^\circ$ .

La fusion du sel potassique avec la potasse fournit la résorcine.

*Acide nitrobromophénylsulfureux*. — Le sel barytique précédent a été introduit dans de l'acide azotique (de 1,5 de densité); la solution séparée du nitrate barytique déposé a été ensuite évaporée au bain-marie. Le résidu, transformé en sel barytique, a servi à préparer les autres sels. Le sel barytique  $(C^6H^3Br(AzO^3)SO^3)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$  constitue des aiguilles jaunes, peu solubles. Le sel calcique, qui renferme  $2\frac{1}{2}H^2O$  est en aiguilles presque blanches et le sel de plomb, avec  $2H^2O$ , en aiguilles mamelonnées jaunes. Les sels de potassium et d'ammonium sont anhydres; le premier est en lamelles jaunes peu solubles; le second en lamelles jaunes qui se décomposent à  $180^\circ$ .

Le chlorure  $C^6H^3Br(AzO^3)SO^3Cl$  n'a pas été obtenu en beaux cristaux; il fond vers  $55^\circ$ . L'amide cristallise en lamelles micacées, d'un jaune clair, fusibles à  $177^\circ$ .

*Acide amidobromophénylsulfureux*  $C^6H^3(AzH^3)Br.SO^3H$ . Il a été obtenu par réduction de l'acide précédent à l'aide du sulfure ammonique. Cristaux grenus blancs. Les sels de baryum et de plomb forment des poudres cristallines fort peu solubles.

Cet acide, traité par  $IH$  à  $120-130^\circ$ , se transforme en acide  $\alpha$  amidophénylsulfureux, par substitution de  $H$  à  $Br$ .

*Acide nitramidophénylsulfureux*. — L'acide nitrobromophénylsulfureux a été chauffé à  $180^\circ$  avec de l'ammoniaque alcoolique; l'ammoniaque ayant été ensuite chassée, on a traité le résidu par la baryte.

Le sel barytique obtenu  $[C^6H^3(AzH^3)(AzO^3)SO^3]^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$  cristallise en lamelles jaunes.

Les sels de potassium et d'ammonium sont en petits cristaux jaunes; le premier renferme  $H^2O$ .

Le sel de plomb  $[C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)SO^3]^2Pb + 2H^2O$  cristallise en larges aiguilles jaunes, groupées en faisceaux.

Le chlorure  $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)SO^3Cl$  cristallise dans l'éther en tables rhombiques volumineuses, fusibles vers 59-60°.

L'amide  $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)SO^3AzH^2$  forme des aiguilles presque incolores, fusibles à 155-156°.

L'acide azoteux transforme cet acide en dérivé diazoïque (tables microscopiques) que l'alcool absolu décompose en produisant l'acide nitrophénylesulfureux  $\alpha$  déjà connu; l'auteur en a préparé et analysé les sels de baryum, de potassium et d'ammonium.

Le chlorure  $C^6H^4(AzO^2)SO^3Cl$  cristallise dans l'éther en prismes volumineux transparents, qui fondent à 61°.

L'amide  $C^6H^4(AzO^2)SO^3AzH^2$  est en fines aiguilles blanches, fusibles à 161-162°.

**Sur les acides nitrophénylesulfureux; par M. H. LIMPRICHT (1).**

La dissolution de la nitrobenzine dans l'acide sulfurique fumant et le traitement de l'acide phénylesulfureux par l'acide azotique concentré fournissant trois acides nitrophénylesulfureux et non un seul, comme on l'admet jusqu'à présent. Pour les séparer nettement, il faut avoir recours à leur transformation en chlorures, puis en amides qu'on peut séparer par cristallisation. Le traitement des amides isolées, par l'acide chlorhydrique, régénère les acides correspondants.

Ces amides ont pour points de fusion 161, 131 et 186°; leur solubilité est d'autant plus faible que leur point de fusion est plus élevé.

Les acides nitrophénylesulfureux correspondant aux amides fusibles à 161, 131 et 186° sont désignées par l'auteur par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , leur étude et celle de leurs dérivés n'ayant pas encore fourni de notions suffisantes pour les caractériser comme acides *ortho*, *méta* et *para*.

Acide  $\alpha$  nitrophénylesulfureux. — C'est celui qui est déjà connu et dont les sels ont été décrits par M. H. Rose (t. XVI, p. 310). Ces sels sont en général peu solubles.

Le sel d'ammonium  $C^6H^4(AzO^2)SO^3AzH^4$  forme de longues aiguilles transparentes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 431.



Le sel de baryum  $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Ba + H^2O$  cristallise en petits prismes ou en lamelles, quelquefois réunis en mamelons.

Le sel de calcium, avec  $2H^2O$  est en tables enchevêtrées.

Le sel de magnésium forme des prismes concentriques assez solubles, renfermant  $4H^2O$ . Le sel de zinc renferme  $3H^2O$  et forme des prismes solubles.

Sel de plomb  $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Pb + 2H^2O$ . Prismes courts ou faisceaux d'aiguilles.

Sel de cuivre. — Aiguilles vert clair, incolores après dessiccation. M. Rose lui attribue  $4H^2O$ ; l'auteur n'a trouvé que  $H^2O$ , mais son sel paraissait un peu effleuri.

Le chlorure  $\alpha$   $C^6H^4(AzO^2)SO^2Cl$  forme des prismes volumineux, fusibles à  $60^\circ 5$ .

L'amide  $\alpha$   $C^6H^4(AzO^2)SO^2AzH^2$  cristallise en fines aiguilles peu solubles dans l'eau et fusibles à  $166^\circ$ .

L'acide  $\alpha$  est à peine altéré par l'acide nitrique à  $170^\circ$ ; traité par l'acide nitrosulfurique, il donne un acide dinitré. La réduction fournit l'acide amidé  $\alpha$ , cristallisable en longues aiguilles.

Acide  $\beta$  nitrophénylesulfureux. — Ses sels sont plus solubles que ceux de l'acide  $\alpha$ , mais moins que les sels  $\gamma$ .

Sel d'ammonium  $C^6H^4(AzO^2)SO^3AzH^4$ . Lamelles limpides entrecroisées.

Le sel potassique est en petits prismes concentriques.

Sel de baryum  $[C^6H^4(AzO^2)SO^3]^2Ba + 3H^2O$ . Lamelles groupées en mamelons.

Le sel de calcium est en aiguilles groupées sphériquement et renfermant  $2H^2O$ .

Le sel de plomb, avec  $2H^2O$  cristallise d'une manière analogue.

Le chlorure  $\beta$  est huileux; l'amide  $\beta$ , fusible à  $131^\circ$ , cristallise en fines aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante, encore plus dans l'alcool.

Le dérivé de réduction est identique avec l'acide sulfanilique.

Acide  $\gamma$  nitrophénylesulfureux. — Ses dérivés sont en général très-solubles.

Les sels d'ammonium et de potassium sont anhydres. Le premier forme de longues aiguilles concentriques; le second de petites aiguilles brillantes.

Le sel de baryum cristallise en croûtes jaunâtres, avec  $H^2O$ . Le sel de plomb se présente en tables volumineuses, transparentes, renfermant  $3H^2O$ .

Le *chlorure*  $\gamma$  forme des prismes fusibles à 67°.

L'*amide*  $\gamma$ , fusible à 186°, est en lamelles ou en aiguilles délicées.

La réduction de l'acide  $\gamma$  fournit un *acide amidophénylesulfureux*  $\gamma$  qui se sépare en cristaux anhydres appartenant au type hexagonal ou au type rhombique.

Sur les acides amidophénylesulfureux; par MM. A. BERNDSEN  
et M. LIEPRICHT (1).

Ces acides se forment par la réduction des acides nitrés précédents par l'action du sulfure ammonique. Si on veut les préparer par la réduction de ces acides nitrés réunis, on soumet le produit de la réduction à des cristallisations fractionnées; l'acide amidé  $\alpha$  cristallise en premier lieu, en aiguilles; l'amide  $\beta$  et l'acide  $\gamma$  se séparent ensuite en cristaux plus compactes, mélangés de l'amide  $\alpha$ , qu'il faut alors séparer mécaniquement.

ACIDE  $\alpha$  AMIDOPHÉNYLESULFUREUX. -- Cet acide a déjà fait l'objet de plusieurs travaux (Laurent, Schmitt, V. Meyer et Stuber, H. Rose); néanmoins les données qui s'y rapportent ne sont pas précises. Cet acide cristallise en fines aiguilles anhydres ou en prismes compacts renfermant  $1 \frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O et s'effleurissant lentement. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son *sel barytique* ne donne pas de précipité par l'eau bromée. Ce sel forme des prismes très-solubles renfermant



Le *sel de plomb* est en prismes anhydres, volumineux et peu solubles.

L'acide  $\alpha$  ne fournit pas de quinone par l'action des agents oxydants. Sa fusion avec la potasse n'est pas nette. Traité par le brome, il donne, suivant les proportions, de l'acide di- ou tribromé, mais pas de tribromaniline.

Acide  $\alpha$  dibromamidophénylesulfureux  $C^6H^3Br^2(AzH^2)SO^3H$ . — Petites aiguilles incolores, très-peu solubles. Son *sel potassique* est en lamelles anhydres; le *sel de baryum* en prismes solubles et efflorescents  $[C^6H^3Br^2(AzH^2)SO^3]^2Ba+6H^2O$ . Le *sel de plomb* forme des lamelles solubles.

Le *dérivé diazoïque*  $C^6H^3Br^2(Az^2)SO^3$  se présente en aiguilles microscopiques jaunes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 454.

*Acide tribromé- $\alpha$*   $C^6HBr^3(AzH^3)SO^3H + H^2O$ . — Aiguilles microscopiques incolores, assez solubles. Le sel de baryum est peu soluble et renferme  $9H^2O$  ; il est en petites tables ; le sel de plomb, également avec  $9H^2O$ , forme des lamelles peu solubles.

Pour préparer le dérivé diazoïque de l'acide  $\alpha$ -amidophénylesulfureux, on a fait passer de l'acide azoteux à travers sa solution aqueuse saturée et chaude, jusqu'à redissolution complète de l'acide amidé d'abord formé. Le dérivé diazoïque se dépose après 24 heures ; on ne doit le manier qu'humide, car quand il est sec il détone très-facilement et avec une grande violence. Ce dérivé diazoïque, décomposé par l'acide bromhydrique concentré, donne de l'acide  $\alpha$ -bromophénylesulfureux et de l'acide oxyphénylesulfureux. Le chlorure de l'acide  $\alpha$ -bromophénylesulfureux est oléagineux ; son amide cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles et dans l'alcool en prismes compactes. Elle fond à  $135^{\circ}$ - $154^{\circ}$ .

L'acide  $\alpha$ -amidophénylesulfureux fournit de la résorcine par sa fusion avec la potasse.

*Acide  $\alpha$ -nitrobromophénylesulfureux*. — Il se forme par l'action de l'acide nitrique sur le sel barytique de l'acide bromamidé. Son sel d'ammonium  $C^6H^3Br(AzO^2)SO^3AzH^4$  cristallise en aiguilles jaunes, le sel de baryum en petits prismes et le sel de plomb en mamelons. Ces deux derniers sels renferment  $3H^2O$ .

Traité par l'ammoniaque alcoolique à  $180^{\circ}$ , cet acide se transforme en acide nitramidé. Réduit par le sulfure ammonique, il fournit l'amidobromophénylesulfite-d'ammonium  $\alpha$ .

**ACIDE  $\beta$ -AMIDOPHÉNYLESULFUREUX.** — Il est identique avec l'acide sulfanilique.

**ACIDE  $\gamma$ -AMIDOPHÉNYLESULFUREUX.** — Il cristallise en rhomboèdres anhydres ou en prismes à quatre pans, contenant  $\frac{1}{2} H^2O$ . Il est d'un jaune pâle ou d'un rouge plus ou moins foncé, ou encore violet ; mais ces colorations disparaissent par un traitement au noir animal. Il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Son sel de baryum donne un précipité avec l'eau de brome. Il forme des cristaux volumineux, limpides et anhydres. Le sel de plomb  $[C^6H^4(AzH^3)SO^3]^2Pb + \frac{1}{2} H^2O$  est en lamelles ou en prismes peu solubles.

L'addition de brome à la solution aqueuse de l'acide en précipite de la tribromaniline. La solution filtrée donne avec le chlorure

de baryum un précipité cristallin de  $\gamma$ -dibromamidophénylesulfite  $[\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2(\text{AzH}^2)\text{SO}^3]^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ .

Le dérivé diazoïque, obtenu par l'action de l'acide azoteux sur l'acide amidé en suspension dans l'eau, cristallise en tables rhombiques. L'acide  $\gamma$ -bromophénylesulfureux formé par l'action de HBr sur ce dérivé paraît être incristallisable. Son sel de baryum cristallise en petits mamelons solubles dans l'eau. Son chlorure est oléagineux et son amide  $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrSO}^2\text{AzH}^2$  cristallise dans l'eau en aiguilles et dans l'alcool en prismes dentelés fusibles à 186°. Son sel potassique fournit de la résorcine lorsqu'on le fond avec de la potasse.

**Action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur l'acide métamidobenzoïque; par M. R. BENEDIKT (1).**

Si l'on dissout 1 molécule d'acide métamidobenzoïque dans l'alcool et qu'on y ajoute 2 molécules d'iode et la quantité nécessaire d'oxyde de mercure, il se sépare de l'iodure de mercure et la solution se colore en rouge. On chasse l'alcool, on épuise le résidu par la soude faible et on précipite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi un précipité violet qui montre sous le microscope des aiguilles blanches et des aiguilles rouges, ainsi que des flocons amorphes.

Ce produit brut, traité par la benzine bouillante, s'y dissout en partie; la solution filtrée bouillante laisse déposer immédiatement des aiguilles rougeâtres faciles à décolorer par l'action du noir sur leur solution alcoolique. Cette dernière fournit de petites aiguilles brillantes par l'addition d'un peu d'eau.

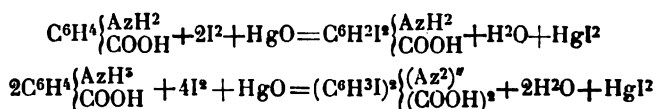
L'extrait alcoolique rouge du produit brut fournit, avec une solution alcoolique d'acétate de plomb, un précipité abondant, et si l'on opère par précipitation fractionnée, on sépare d'abord le produit coloré, puis le corps cristallisé ci-dessus qu'on met en liberté par l'addition d'acide sulfurique en présence d'alcool.

Le composé cristallisé incolore représente l'acide *diiodamido-benzoïque*  $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2(\text{AzH}^2).\text{COOH}$ . — Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Son sel potassique cristallise en longues aiguilles soyeuses peu colorées.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 384.

*Acide diiodazobenzoïque*  $C^6H^3I \text{--} \overset{Az^2}{\text{<}(COOH)_2\text{>}} C^6H^3I$ . — C'est le composé amorphe rouge, qui est précipité en premier lieu par l'acétate de plomb. On le met en liberté en décomposant le précipité plombique par l'acide sulfurique en présence de l'alcool et précipitant la solution alcoolique par l'eau. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur brune et dans l'acide chlorhydrique avec une couleur bleue. L'amalgame de sodium décolore rapidement sa solution alcaline, mais celle-ci se colore de nouveau rapidement à l'air ; la solution donne alors par l'acide chlorhydrique un précipité brun exempt d'iode.

La formation de ces deux produits s'explique par les équations :



**Sur l'acide dinitrophénylène-disulfureux ; par M. HONEYER (1).**

L'auteur a cherché à obtenir l'acide dinitrophénylesulfureux en faisant bouillir l'acide nitrophénique avec la moitié de son volume d'acide sulfurique concentré et le triple de son volume d'acide azotique de 1,5 de densité. Mais à la place de cet acide il a obtenu l'acide dinitro-disulfureux. Cet acide, mis en liberté de son sel de plomb, se prend par l'évaporation sur l'acide sulfurique en une masse cristalline très-amère. Les sels sont solubles et cristallisent difficilement.

*Sel de potassium*  $C^6H^2(AzO^2)^2(SO^3K)^2 + H^2O$  forme des aiguilles blanches. Le *sel de sodium* cristallise en longues aiguilles renfermant  $3H^2O$ .

*Sel de baryum*  $C^6H^2(AzO^2)^2(SO^3)^2Ba + 2H^2O$  est en faisceaux de fines aiguilles. Le *sel de calcium*, avec  $H^2O$  est en cristaux étoilés. Le sel de plomb, avec  $3H^2O$ , forme des croûtes cristallines ; le *sel de cuivre*, des cristaux étoilés microscopiques renfermant  $3H^2O$ .

Le *chlorure*  $C^6H^2(AzO^2)^2(SO^3Cl)^2$  cristallise en tables quadrangulaires ; l'*amide*, en longues aiguilles.

Le sulfure ammonique réduit cet acide en *acide nitramidophénylène-disulfureux* qui est très-déliquescant, ainsi que ses sels. Le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 289.

*sel de baryum*  $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)(SO^3)^2Ba=2H^2O$  est précipité de sa solution aqueuse, par l'alcool, à l'état cristallin.

Cet acide amidé, traité en solution alcoolique par l'acide nitreux, donne le *dérivé diazoïque*  $C^6H^2(AzO^2)(SO^3H)\left\{ \begin{smallmatrix} Az \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\} > Az$  qui, par l'ébullition avec l'alcool, se transforme en *acide nitrophénylène-disulfureux* dont le sel de plomb cristallise en aiguilles jaunes renfermant  $H^2O$ .

L'ébullition de la combinaison diazoïque avec l'eau fournit l'*acide nitroxyphénylène-disulfureux* dont le sel de baryum  $C^6H^2(AzO^2)OH(SO^3)^2Ba+2H^2O$  est précipité par l'alcool à l'état cristallin.

Enfin, l'acide bromhydrique convertit ce dérivé diazoïque en *acide bromonitrophénylène-disulfureux*  $C^6H^2(AzO^2)Br(SO^3H)^2.OH^2$  qui cristallise en tables rhombiques solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui donne des sels incristallisables.

L'acide dinitro-disulfureux est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique en *acide diamido-disulfureux*  $C^6H^2(AzH^2)^2(SO^3H)^2.H^2O$ , cristallisable en octaèdres quadratiques solubles ; son sel chlorostanneux forme des aiguilles blanches renfermant  $H^2O$ . La distillation de cet acide avec la soude fournit la phénylène-diamine fusible à  $60^\circ$ .

Traité par l'acide nitreux, l'acide diamidé en solution alcoolique fournit la *combinaison diazoïque*  $C^6H^2\left\{ \begin{smallmatrix} Az \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\} > Az$  qui constitue une poudre cristalline jaunâtre et qui se transforme par l'ébullition avec l'alcool en *acide phénylène-disulfureux* et avec l'eau en *acide dioxyphénylène-disulfureux*. Ce dernier acide forme de longues aiguilles quadrangulaires. Son sel de baryum  $C^6H^2(OH)^2(SO^3)^2Ba.2H^2O$  est précipité par l'alcool.

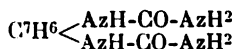
L'acide bromhydrique convertit la combinaison diazoïque en *acide dibromo-disulfureux*  $C^6H^2Br^2(SO^3H)^2$  qui est très-déliquescant et qui n'a pas fourni de sels cristallisables.

**Sur quelques dérivés de la toluylène-diamine ; par M. R. LUSSY (1).**

*Cyanate de toluylène.* L'auteur l'a préparé par l'action de l'anhydride phosphorique sur la toluylène-uréthane (t. XXIII,

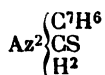
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 291 et 667.

p. 512). C'est un liquide jaunâtre, très-réfringent, doué de l'odeur des cyanates, qui se transforme bientôt en une masse cristalline transparente. Il renferme  $C^7H^6 \begin{smallmatrix} < \\ \text{Az}=\text{CO} \\ \text{Az}=\text{CO} \end{smallmatrix}$ . Traité par l'alcool, ce cyanate régénère la tolulylène-uréthane. L'ammoniaque le transforme en une tolulénurée.



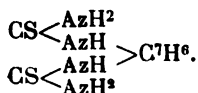
identique à celle décrite par M. Strauss. Cette urée a été chauffée en tubes scellés avec de l'iodure d'éthyle, à  $110^\circ$  ; il s'est formé une urée diéthylique soluble dans l'alcool et dans l'éther et formant une masse cristalline fusible à  $175^\circ$ .

*Tolulylène-sulfocarbamide.* Le sulfure de carbone agit à froid sur une solution alcoolique de tolulylène-diamine. Après deux jours, le dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé et la solution renferme la tolulylène-sulfocarbamide. Cette solution étant évaporée à consistance sirupeuse, on reprend le résidu par la benzène qui laisse ce produit sous la forme d'une poudre jaune, qu'on purifie en la dissolvant dans l'alcool et la précipitant par l'eau. On obtient ainsi une poudre cristalline jaunâtre, fusible à  $149^\circ$ , soluble dans l'éther et dans l'acide acétique. Ce corps renferme



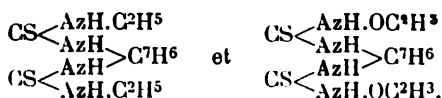
Son caractère de sulfurée a été mis en évidence par sa transformation en isocyanure par l'action simultanée de la potasse alcoolique et du chloroforme.

La *tolulylène-sulfurée* ou tolulylène-disulfocarbamide déjà décrite par l'auteur (1) a pour formule de structure :



Elle doit renfermer au moins 2 atomes d'hydrogène substituables par un radical organique. En effet, traitée à  $105^\circ$  par l'iodure d'éthyle ou par le chlorure d'acétyle, elle a fourni les dérivés :

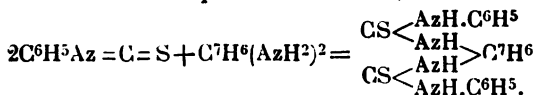
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxiii, p. 512. — La formule indiquée doit être  $C^7H^6(\text{Az}^2\text{H}^2\text{CS})^2$  et non  $C^7H^6(\text{AzH}^2\text{CS})^2$ .



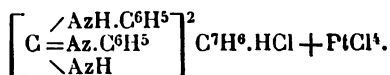
Le dérivé *éthylé* cristallise dans l'alcool en cristaux jaunâtres fusibles à 225°. Le dérivé acétylé forme de belles aiguilles blanches, fusibles à 232°, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide acétique chaud.

*Isosulfocyanate de toluylène*,  $\text{C}^7\text{H}^6 \begin{array}{c} \text{Az}=\text{C}=\text{S} \\ \text{Az}=\text{C}=\text{S} \end{array}$ . — Il se forme par soustraction de  $2\text{AzH}^3$  à la toluylène-sulfurée. L'opération réussit bien avec l'acide chlorhydrique concentré. L'essence de moutarde ou l'isosulfocyanate formé distille facilement avec la vapeur d'eau. C'est une huile épaisse, soluble dans l'eau et qui peut facilement être enlevée à sa solution aqueuse par l'éther. Elle ne distille pas sans décomposition. Traitée par l'ammoniaque, elle régénère la sulfurée toluylénique.

*Diphényletoluylène-disulfocarbanide*. Cette sulfurée prend naissance par l'action de l'essence de moutarde phénylique sur la toluylène-diamine, en solution étherée. On évapore l'éther, on redissout le résidu dans l'alcool et on précipite la solution alcoolique par l'eau. C'est une poudre cristalline, fusible à 238° :



Traité par l'acide chlorhydrique concentré, ce composé fournit la *tétraphényle-toluylène-guanidine* dont le chloroplatinate forme des lamelles jaunes.



**Sur une nouvelle triphényleguanidine ; par MM. W. WEITH et B. SCHROEDER (1).**

La diphényleguanidine prend naissance entre autres dans l'action de la cyanilide sur le chlorhydrate d'aniline. Le chlorhydrate de diphénylamine doit donner de même une triphénylguanidine et celle-ci doit être isomérique avec la triphénylguanidine  $\alpha$  décrite par MM. Merz et Weith :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 294.





C'est en effet ce qui a lieu. Le chlorhydrate de diphenylamine fut chauffé au bain d'huile avec de la cyanilide, préparée par l'action du chlorure de cyanogène sur une solution étherée d'aniline. La réaction commence vivement au-dessous de 100° et est terminée à 125°. Le produit est une masse résineuse jaune qui renferme le chlorhydrate de triphényleguanidine β. On dissout ce sel en épuisant la masse par l'eau bouillante et l'on précipite la base par la soude. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool elle est pure.

La β triphényleguanidine cristallise en tables isométriques incolores et volumineuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans la benzine et dans la ligroïne. Elle fond à 131° (la modification α fond à 143°).

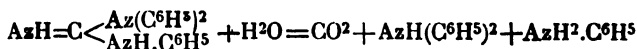
Le chlorhydrate  $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$  forme des tables incolores ou des prismes qui perdent leur eau à 110-120°. Il est beaucoup plus soluble que le chlorhydrate α. 100 p. d'eau à 23° en dissolvent 28 p. 4. Sa réaction est légèrement alcaline.

Le chloroplatinate forme un précipité floconneux jaune clair.

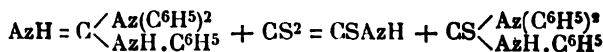
L'acide sulfurique concentré dissout la triphénylguanidine β; si l'on chauffe, la solution prend une belle couleur violette. Le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique donnent à l'ébullition une solution claire, ce qui n'a pas lieu avec la modification α qui donne un précipité floconneux violet. L'azotite de potassium est sans action sur la solution étendue du chlorhydrate.

Le chlore y donne par contre, un précipité floconneux blanc.

L'acide chlorhydrique concentré et la potasse concentrée doublent la β triphényleguanidine, par fixation d'eau :

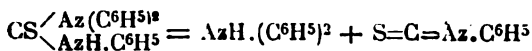


*Action du sulfure de carbone.* Cette action aurait pu conduire à une triphényle-sulfurée, de même que la diphenyleguanidine donne naissance à la sulfocarbanilide.



Il se produit à la vérité de l'acide sulfocyanique, mais au lieu de la triphényle-sulfurée cherchée, on n'obtient que de la diphé-

nylamine et de l'isosulfocyanate de phényle, qui représentent ses produits de décomposition.



Sur le séléniocyanate de benzyle; par M. Loring JACKSON (1).

On obtient le séléniocyanate de benzyle  $\text{C}^7\text{H}^7\text{SeCAz}$  par l'action du séléniocyanate de potassium sur le chlorure de benzyle. Il cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à  $71^{\circ}, 5$ , insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrique le transforme en dérivé mononitré, qu'on obtient aussi en partant directement du chlorure de nitrobenzyle. Ce dérivé cristallise en aiguilles blanches, groupées sphériquement, fusibles à  $122^{\circ}, 5$ , à peu près insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'ammoniaque, qui ne l'altère pas.

Sur les combinaisons des hydrocarbures avec les dérivés de l'acide picrique; par MM. C. LIEBERMANN et F. PALM (2).

Les combinaisons que forme l'acide picrique avec les hydrocarbures sont généralement envisagées comme des combinaisons moléculaires. Si l'on cherche à se rendre compte de leur structure, on est amené à supposer que la présence des groupes  $\text{AzO}^3$  est la cause prédominante de la combinaison; le réactif de Fritzsche pour les hydrocarbures est également un dérivé nitré. Mais il était possible que le groupe OH de l'acide picrique jouât aussi un rôle dans ces combinaisons. C'est pourquoi les auteurs ont cherché à préparer, et ont obtenu des combinaisons d'hydrocarbures avec les dérivés non hydroxylés de l'acide picrique, chlorure de picryle et picramide ou trinitraniline.

Pour obtenir ces nouvelles combinaisons, on mélange simplement les solutions alcooliques concentrées des deux composants et on distille une partie de l'alcool. Par le refroidissement, la combinaison cristallise en larges aiguilles fortement colorées qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool. Ces combinaisons

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 321.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 377.

sont beaucoup plus stables que celles que forme l'acide picrique lui-même.

*Chlorure de picryle et naphthaline*  $C^{10}H^8.C^6H^2(AzO^2)^3Cl$ . — Longues aiguilles aplaties, d'un jaune serin, fusibles à 93-96°.

*Chlorure de picryle et phénanthrène*  $C^{14}H^{10}.C^6H^2(AzO^2)^3Cl$ . — Aiguilles jaune-citron fusibles à 88°.

*Chlorure de picryle et stilbène*  $C^{14}H^{12}.C^6H^2(AzO^2)^3Cl$ . — Aiguilles jaune foncé, fusibles à 70-71°.

*Chlorure de picryle et fluorène*  $C^{13}H^{10}.C^6H^2(AzO^2)^3Cl$ . — Aiguilles jaune-orange, fusibles à 69-70°.

*Picramide et naphthaline*  $C^{10}H^8.C^6H^2(AzO^2)^3AzH^2$ . — Prismes volumineux jaune-orange, fusibles à 168-169°.

*Picramide et anthracène*  $C^{14}H^{10}.C^6H^2(AzO^2)^3AzH^2$ . — Magnifiques aiguilles rouges, fusibles à 165-170°.

Quant à la picramide, les auteurs l'ont obtenue en lames jaunes douées de beaux reflets bleus, fusibles à 188°, conformément aux indications de M. Pisani. C'est à tort que M. Clemm l'a décrite comme formant des aiguilles rouge-orange, fusibles à 179-180°.

**Sur un produit de la distillation sèche du morin, le paramorin ;**  
par M. Rod. BENEDIKT (1).

Lorsqu'on chauffe le morin par petites portions mélangées à du sable fin, il distille une huile cristallisable (environ 25 % du morin employé). Ce produit étant dissous dans l'eau bouillante fournit, par le refroidissement, de longues aiguilles feutrées faciles à décolorer par le noir animal. Les eaux-mères agitées avec de l'éther abandonnent à ce dernier de la *résorcine*.

Le produit cristallisé, séché à 100°, a pour composition  $C^{12}H^{80}O^5$  comme le morin lui-même ; c'est donc un isomère ; l'auteur le nomme *paramorin*.

Le paramorin forme des aiguilles lanugineuses jaunâtres, volatiles en partie, sans altération. Il réduit les solutions alcalines de cuivre, est à peine coloré par  $Fe^2Cl^6$  et se dissout sans coloration dans  $SO^4H^2$ . Ses solutions alcalines sont d'un jaune foncé. Il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, ce qui n'a pas lieu pour le morin. Ses cristaux sont anhydres ; le morin renferme  $H^2O$ , qu'il ne perd que très-difficilement. Sa solution alcoolique donne avec l'acétate de plomb alcoolique un faible précipité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 005.

cristallin ; le morin donne un abondant précipité jaune. Le paramorin, traité en solution étherée par le réactif de Weselsky (acide nitrique chargé d'acide nitreux), donne un dérivé nitré jaune cristallisable.

L'amalgame de sodium transforme le paramorin en solution alcaline, en résorcine ou peut-être en dirésorcine.

Le rendement en paramorin est faible ; le principal produit de la distillation est la résorcine. Le morin lui-même se recouvre dans la cornue d'un léger sublimé qui est du morin inaltéré.

**Sur les combinaisons phosphorées aromatiques ;**  
par M. A. MICHELIS (1).

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA PHÉNYLEPHOSPHINE, par MM. A. Michaelis J. Ananoff. — Le zinc-éthyle et le zinc-méthyle, en agissant sur le chlorure de phosphényle, donnent naissance à des combinaisons qui diffèrent sous plusieurs rapports des autres phosphines.

*Diéthylephénylphosphine*  $P \left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 \\ (C^2H^5)_2 \end{array} \right.$ . Une molécule de chlorure de phosphényle, en solution benzinique, fut versée goutte à goutte dans une atmosphère de  $CO^2$ , dans une molécule de zinc-éthyle, dissous également dans la benzine et refroidi par de la glace. La réaction a lieu tranquillement et il se forme deux couches ; la supérieure est la benzine ; l'inférieure renferme la phosphine formée, à l'état de chlorure zincique double. La benzine ayant été distillée, la phosphine fut mise en liberté par la soude concentrée, avec addition de fragments de potasse.

La diéthylephénylphosphine est un liquide incolore, bouillant à  $221^{\circ},9$  (corrigé), doué d'une odeur pénétrante. Densité à  $13^{\circ}=0,9571$ . Elle n'est pas très-oxydable à l'air ; chauffée dans l'oxygène, elle brûle avec séparation de charbon. Elle s'enflamme dans une atmosphère de chlore ; mais si le chlore est dilué, elle s'y combine. Le soufre en poudre s'y combine avec incandescence.

La diéthylephénylphosphine se dissout dans les acides, mais on n'obtient pas ainsi de sels cristallisables.

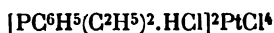
Si on la traite à froid par un courant de gaz chlorhydrique sec, elle s'échauffe, émet des fumées blanches et se transforme en une masse cristalline blanche qui continue à absorber l'acide chlorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 493.

drique pour se transformer finalement en un liquide épais et jaunâtre ou incolore, soluble dans l'eau. Son analyse est difficile, car il perd constamment de l'acide chlorhydrique par son exposition sur la chaux; cependant les analyses conduisent assez bien à la formule  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{HCl}$ .

Quant à la masse solide produite en premier lieu, elle a pour composition  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{HCl}$ .

Cette phosphine mixte peut donc former un *monochlorhydrate* et un *dichlorhydrate*. Ce dernier, soumis à la distillation, se décompose en acide chlorhydrique et base libre qui reforme en partie du monochlorhydrate dans le récipient. Le monochlorhydrate se décompose à l'air humide; on peut le conserver sous l'éther, dans lequel il est insoluble. Il est soluble dans l'eau, et sa solution donne avec  $\text{PtCl}_4$  un précipité cristallin qui renferme

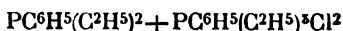


et qui est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; il fond sous l'eau bouillante.

*Chlorure diéthylphénylphosphinique*  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}_2$ . — La base libre absorbe le chlore dilué en donnant d'abord une masse poisseuse puis un liquide épais, qu'on prive de l'excès de chlore par un courant de  $\text{CO}^2$  sec.

Ce chlorure fume faiblement à l'air et possède une odeur qui n'est pas désagréable. Il se dissout dans l'eau avec élévation de température. La chaleur le décompose avec séparation de charbon. Il se prend en une masse cristalline dans un mélange réfrigérant.

Quant à la masse poisseuse formée en premier lieu, elle paraît constituer une combinaison du dichlorure avec la base libre et son analyse a conduit à la formule



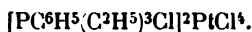
*Oxyde de diéthylphénylphosphine*  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ . Il se forme difficilement par oxydation directe, mais on l'obtient par l'action de l'eau, sur le dichlorure précédent. La solution de ce chlorure évaporée au bain-marie et privée de  $\text{HCl}$  par l'oxyde d'argent, fournit par la distillation au-dessus de  $360^\circ$  un liquide incolore qui cristallise dans le récipient. C'est l'oxyde cherché. Il est soluble dans l'eau et déliquescent; il fond à  $55-56^\circ$ . Il possède une odeur agréable de fruits.

*Sulfure de diéthylphénylphosphine*  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}$ . Il se pro-

duit directement et forme un liquide oléagineux bouillant au delà de  $360^{\circ}$  et se concrétant difficilement à la température ordinaire. Son odeur est désagréable. Il est insoluble dans l'eau bouillante.

*Iodure de triéthylephénylphosphonium*  $P(C^6H^5)(C^2H^5)_3I$ . — Masse cristalline qui se produit peu à peu à froid par le mélange d'iodure d'éthyle et de diéthylephénylphosphine. On la débarrasse de l'excès des composants par un lavage à l'éther dans lequel elle est insoluble. Cet iodure est soluble dans l'alcool et dans l'eau et cristallise en aiguilles groupées en feuilles de fourreaux. Il fond à  $115^{\circ}$  et se concrète à  $113^{\circ}$ . La potasse ne le décompose pas. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau bouillante, il se convertit en *hydrate*  $PC^6H^5(C^2H^5)_3OH$ .

Cet hydrate forme une masse confusément cristalline, très-alcaline, avide d'eau et d'acide carbonique. Il précipite les sels métalliques. Sa solution chlorhydrique, additionnée de chlorure platinique, donne un *chloroplatinate* cristallisé en lamelles jaune-orange, fusibles au-dessous de  $100^{\circ}$  et renfermant



*Iodure de méthyle-diéthyle-diphényle-phosphonium.*



Il ressemble au précédent et s'obtient de même. Il fond à  $95^{\circ}$ . Les auteurs ont préparé l'hydrate et le chloroplatinate correspondants. Ce dernier cristallise en fines aiguilles oranges assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

*Diméthylephénylphosphine*  $P \begin{Bmatrix} C^6H^5 \\ (CH^3)_2 \end{Bmatrix}$ . — Elle a été préparée par l'action de zinc-méthyle sur le chlorure de phosphényle, en opérant comme pour le dérivé éthylé.

C'est un liquide incolore, très-réfringent, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide; il bout à  $192^{\circ}$  (corrigé). Densité à  $11^{\circ} = 0,9768$ . Son odeur, qui rappelle celle du poisson, est plus forte et plus persistante que celle du dérivé éthylé. La diméthylephénylphosphine s'oxyde plus facilement que cette dernière à l'air, en donnant l'oxyde de diméthylephénylphosphine  $PC^6H^5(CH^3)_2O$  cristallisable en aiguilles. Elle donne un *monochlorhydrate* solide et un *dichlorhydrate* liquide. Le *chloroplatinate* est plus soluble que celui de la base éthylée et cristallise en lamelles oranges. Elle se combine aux iodures de méthyle et d'éthyle en donnant

des phosphoniums quaternaires. Les auteurs ont préparé les dérivés suivants :

*Iodure et hydrate d'éthyle-diméthyle-phényle-phosphonium*  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)_2\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  et  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)_2(\text{C}^2\text{H}^5).\text{OH}$ .

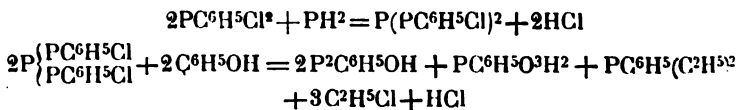
*Iodure et hydrate de triméthylephénylphosphonium*  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)_3\text{I}$  et  $\text{PC}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)_3.\text{OH}$  ainsi que leurs *choroplatinates*.

SUR LE PRODUIT PHOSPHORÉ CORRESPONDANT A LA DIAZOBENZIDE, par M. A. Michaelis.

Lorsqu'on fait passer à travers du chlorure de phosphényle un courant d'hydrogène phosphoré inflammable, séché sur de la potasse solide, il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, et le chlorure de phosphényle se transforme peu à peu en un liquide visqueux et jaunâtre. Ce liquide se trouble à l'air humide et laisse séparer un corps jaune. L'addition d'eau ou d'alcool en sépare immédiatement ce dernier en abondance et par une trituration prolongée, de préférence avec l'alcool, tout le liquide finit par se convertir en une poudre d'un beau jaune. Séchée par l'acide sulfurique, cette poudre a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule  $\text{P}^2\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$ , soit  $\text{C}^6\text{H}^5\text{-P} = \text{P-OH}$ .

La *diphosphobenzide*, c'est le nom que l'auteur donne à ce composé, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, soluble dans le sulfure de carbone. Elle possède une faible odeur phosphinique et est inaltérable à l'air. L'acide nitrique l'attaque à chaud en la transformant en un liquide jaune foncé qui devient incolore lorsqu'on le chauffe; ce liquide renferme alors un mélange d'acides phosphoreux et phosphénylique.

L'auteur représente la formation de la diphosphobenzide par les équations :



SUR LES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PHOSPHÉNYLIQUE, par MM. A. Michaelis et E. Benzinger.

*Action du brome sur l'acide phosphénylique.* — A froid le brome est sans action sur cet acide, sec ou en solution. A 100°, en tubes scellés, en présence de l'eau, il se produit un corps solide et une huile jaune. Le premier est la *paradibromobenzine*,

fusible à 89°; l'huile est sans doute de la dibromobenzine liquide. Quant à la solution, elle renferme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique, ainsi que de l'acide phosphénylique inaltéré.

*Acide nitrophosphénylique*  $C^6H^4(AzO^2).PO(OH)^2$ . — L'acide azotique fumant dissout l'acide phosphénylique sans le modifier. Si l'on chauffe la solution à 100° en tubes scellés et qu'on évapore ensuite le contenu au bain-marie, il reste un sirop épais qui cristallise à la longue sur l'acide sulfurique. Pour purifier le produit, on le fait cristalliser dans l'éther. C'est l'acide nitrophosphénylique. Cet acide, qui est incolore, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther qui l'abandonnent par l'évaporation sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu. Pur, il fond à 140°; chauffé plus fort, il déflagre en laissant un résidu de charbon; aussi son analyse directe n'a-t-elle pas été possible.

*Sel de baryum*  $C^6H^4(AzO^2)PO(O^2Ba)$ . — Précipité amorphe, d'un blanc jaunâtre, soluble dans les acides, insoluble dans l'eau. Le *sel d'argent*  $C^6H^4(AzO^2)PO(OAg)^2$ , obtenu comme le précédent par double décomposition avec le sel ammoniacal, est un précipité jaunâtre un peu soluble dans l'eau bouillante et se déposant en lamelles blanches. Il noircit à la lumière, ce que ne fait pas le phosphénylate d'argent.

L'acide nitrophosphénylique est énergiquement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; il se transforme ainsi en un dérivé amidé dont les auteurs poursuivent l'étude.

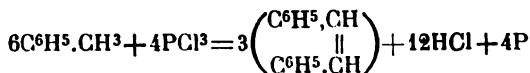
· ACTION DU TRICHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE TOLUÈNE, par MM. A. Michaelis et H. Lange.

Le trichlorure de phosphore est sans action à 250° sur le toluène en tubes scellés. Mais si l'on dirige les vapeurs du mélange à travers un tube chauffé, servant de cohobateur, la réaction s'établit. Elle est même plus facile que pour la benzine. Après 8 jours d'action, le produit fut rectifié. On obtient une notable quantité de produit distillant de 200° jusqu'au delà de 360°. Les portions passant au delà de 250° fournissent une certaine quantité d'un corps cristallisé en aiguilles. Pour séparer ce composé du liquide qui l'accompagne, il a fallu décomposer ce dernier par l'eau, qui est sans action sur le corps solide. A 100° ce dernier fond; une partie surnage l'eau et l'autre tombe au fond; cette dernière est du phosphore ordinaire. La couche supérieure ayant été séparée fut dissoute dans l'alcool, dans laquelle elle



crystallise en larges aiguilles. Mais ce corps n'est pas encore pur, car il renferme un mélange de phosphore, de sorte qu'il luit dans l'obscurité et qu'il s'enflamme à l'air. Pour le priver de ce phosphore, il faut le faire bouillir avec de l'eau, dans un courant d'oxygène. Purifié, ce corps s'est trouvé être du stilbène  $C^{14}H^{12}$ . Sa nature a été établie par plusieurs transformations.

L'action du chlorure de phosphore sur le toluène peut se représenter par l'équation :



Les portions au-dessous de  $250^\circ$  paraissent renfermer du chlorure de phosphényle provenant d'un mélange de benzine dans le toluène.

**Essais de synthèse de l'allylebenzine ; par MM. M. BASWITZ et B. ARONHEIM (2).**

L'allylebenzine ou phénylepropylène devrait se former par l'action du sodium sur un mélange de bromure de vinyle et de chlorure de benzyle, de même que le phénylebutylène se forme par un mélange d'iodure d'allyle et de chlorure de benzyle. Mais les restes formés par l'action du sodium sur les composants ne se soudent pas. Le bromure de vinyle, d'une part, donne un hydrocarbure qui est sans doute du crotonylène  $C^4H^6$  ; le chlorure de benzyle, d'autre part, donne du dibenzyle.

D'autres réactions tentées pour opérer la synthèse de l'allylebenzine sont également restées sans résultat.

Lorsqu'on chauffe à  $150^\circ$  de l'iodure d'allyle avec du mercure-phényle, il se produit de l'iodure de mercure, de l'acide iodhydrique et un liquide huileux iodé, sans doute de l'iodure de phényle, mais sans trace d'allylebenzine.

**Sur les dérivés nitrosés aromatiques ; par M. Ad. BÄYER (1).**

Les travaux résumés dans les notes ci-dessus ont été exécutés sous la direction de M. Baeyer.

**SUR LA NITROSONAPHTALINE, par M. Ad. Baeyer.** — Pour purifier

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 507.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 614 à 634.

ce produit, dont la préparation a été indiquée, t. xxiv, p. 44, on le dissout dans la benzine, on précipite par la ligroïne et on distille le liquide filtré dans un courant de  $\text{CO}^2$ , à une température ne dépassant pas  $50^\circ$ . Le résidu, qui renferme encore du mercure, est redissous dans le chloroforme et la solution distillée de nouveau avec les mêmes précautions. On redissout le résidu dans le sulfure de carbone et on distille derechef. Enfin on dissout le résidu dans l'acétone, et on évapore le liquide filtré, à la température ordinaire, toujours dans un courant de  $\text{CO}^2$ . A une certaine concentration, il se sépare des cristaux jaunes, durs et grenus qu'il faut séparer, car les cristaux qui se déposent ensuite sont beaucoup plus foncés. L'analyse des cristaux jaunes a conduit à la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{AzO})$ . Ce corps pur fond à  $89^\circ$  (et non à  $84^\circ$ ).

**SUR LA NITROSODIMÉTHYLANILINE**, par M. *Conrad Schraube*. — La préparation de ce corps a déjà été indiquée (t. xxii, p. 558). Les meilleures proportions à employer sont : 50 p. de diméthylaniline, 100 p.  $\text{HCl}$  concentré et 600 p. d'un mélange de 1 vol.  $\text{HCl}$  et 2 vol. d'alcool ; on refroidit avec de la glace et on ajoute 75 p. d'azotite d'amyle refroidi à  $0^\circ$ . Le point de fusion exact est situé à  $85^\circ$ .

Les sels de la nitrosodiméthylaniline ont été obtenus en opérant sur la solution éthérée.

**Azotate.** — Cristallise dans l'eau en longues aiguilles concentriques, jaunes et soyeuses.

**Sulfate**  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{CH}_3)^2.\text{H}^2\text{SO}^4$ . — Cristaux mats, d'un jaune de soufre.

**Picrate.** — Lamelles ou aiguilles brunâtres et brillantes.

**Oxalate acide**  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{CH}_3)^2.\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ . — Cristallise dans l'esprit de bois en beaux prismes d'un jaune de miel.

**Oxalate neutre**  $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{CH}_3)^2]\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ . — Cristaux clinorhombiques très-nets, d'un brun rouge. Rapport des axes  $a : b : c = 1,6555 : 1 : 0,8384$  ; inclinaison des axes  $= 84^\circ 9'$  (*Bodewig*). Ce sont des prismes courts et brillants, portant au sommet les faces de la pyramide.

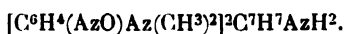
**Produits d'addition.** La nitrosodiméthylaniline possède une tendance marquée à former des produits d'addition.

**Combinaison avec l'aniline**  $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{CH}_3)^2]\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$ . — Elle se dépose dans l'alcool en cristaux volumineux d'un bleu d'acier. On ne peut la faire recristalliser dans l'alcool qu'en pré-

sence d'un excès d'aniline : cette précaution n'est pas nécessaire avec la benzine.

Les cristaux sont clinorhombiques (*Grothe*). Angles des axes =  $47^{\circ} 6'$  ; rapport des axes = 2,0825 : 1 : 1,5618.

*Combinaison avec la paratoluidine.*

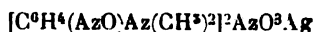


Cristallise dans l'acétone en cristaux volumineux d'un bleu d'acier.

*Combinaison avec la diméthylaniline.* — Cristaux, vert clair et brillants, mais se ternissant à l'air.

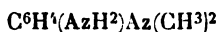
*Combinaison avec le phénol*  $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{CH}_3)_2]^2\text{C}^6\text{H}_6\text{O}$ . — Elle s'obtient par le mélange, en présence de l'eau, de 3 p. de nitrosodiméthylaniline et de 2 p. de phénol ; il se forme une bouillie brune qui, dissoute dans une petite quantité d'eau bouillante, fournit par le refroidissement de fines aiguilles brunes. Cette combinaison se décompose à la longue à  $70^{\circ}$ .

*Combinaison avec l'azotate d'argent.*



Précipité cristallin formé par le mélange des solutions alcooliques des deux corps. Par la cristallisation dans l'alcool ou l'eau tiède, on obtient de petits cristaux brillants, d'un bleu foncé par réflexion et rouges par transmission.

*Produits de réduction.* — *Phénylène-diméthylediamine.*

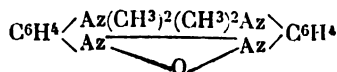


On l'obtient, en combinaison avec le chlorure d'étain, lorsqu'on réduit le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après séparation de l'étain et évaporation à consistance sirupeuse, le chlorhydrate de la base se dépose en cristaux incolores, très-hygroscopiques. Le chloroplatinate renferme  $\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^2.2\text{Az}(\text{CH}_3)_2.\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .

La base, mise en liberté par le carbonate de sodium et dissoute dans l'éther, se sépare par l'évaporation de ce dissolvant sous forme d'une masse rougeâtre et cristalline.

L'azotate et le sulfate sont très-solubles et forment des lamelles incolores très-altérables.

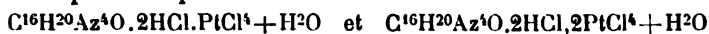
*Tétraméthyle-diamidazoxybenzide.*



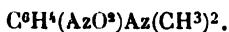
Lorsqu'on chauffe doucement le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec un excès de potasse alcoolique, il se forme une bouillie de cristaux bruns qui lavés à l'eau et redissous dans l'alcool sous pression, cristallise en aiguilles brillantes brunes.

Cette combinaison est très-peu soluble dans l'eau, l'esprit de bois, l'éther, la ligroïne, plus soluble dans la benzine et dans l'alcool bouillants et surtout dans le chloroforme. L'étain et l'acide chlorhydrique la réduisent à l'état de phénylène-diméthylédiamine; les réducteurs moins énergiques sont sans action.

Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate forment des lamelles brillantes brunes, décomposables par l'eau. Il existe deux chloroplatinates, suivant que le chlorure de platine est en excès ou non; ils ont pour composition:



*Produits d'oxydation. — Nitrodiméthylaniline*



La transformation du corps nitrosé en corps nitré a lieu par le cyanure rouge ou, plus facilement, par le permanganate de potassium en solution alcaline. Après l'oxydation, on agite la solution avec de l'éther, on évapore l'éther et on fait cristalliser dans l'alcool étheré. Le dérivé nitré, doué encore de propriétés basiques fond à 169°.

*Dinitrométhylaniline*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^3)^2\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ . Elle se forme par l'action de l'acide azotique, même lorsque celui-ci est étendu de son volume d'eau, aidée d'une douce chaleur. On purifie le produit brut par cristallisation dans l'éther. Ce composé forme des cristaux volumineux jaunes, fusibles à 73°,5.

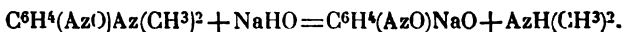
**SUR LA NITROSODIÉTHYLANILINE**, par M. Ad. Kopp. — La préparation a lieu comme celle de la nitrosodiméthylaniline; mais la purification est un peu différente à cause de la solubilité du chlorhydrate dans l'alcool. On agite le produit brut avec de l'éther, pour enlever la combinaison amylique, on sursature par le carbonate de sodium et l'on agite de nouveau avec de l'éther. Par l'addition d'alcool absolu et d'acide sulfurique à cette nouvelle solution étherée, on obtient des aiguilles jaunes de sulfate de nitrosodiéthylaniline, qu'on lave à l'alcool étheré. Ce sel étant décomposé par le carbonate sodique, fournit la base libre  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$  en lamelles vertes. Une cristallisation dans l'éther l'abandonne en grands prismes verts, fusibles à 84°. Cette

base est peu soluble dans l'eau. Ses sels sont plus solubles que ceux de la base méthylée. L'auteur a analysé le sulfate, le picrate et le chloroplatinate.

La nitrosodiéthylaniline donne avec l'aniline, etc., des combinaisons analogues à celles que fournit la nitrosodiéthylaniline.

La nitrosodiéthylaniline est une source commode de *diéthylamine* pure. Pour préparer celle-ci, on fait bouillir le sulfate de la base nitrosée avec de la potasse faible et l'on recueille les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique, on évapore le chlorhydrate à sec et on remet la diméthylamine en liberté.

SUR LE NITROSOPHÉNOL, par M. *Ed. ter Meer*. — Ce composé se forme en même temps que la diméthylamine lorsqu'on décompose la nitrosodiméthylaniline par la soude.



Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline doit être récemment préparé et parfaitement débarrassé d'alcool. On verse ce sel dans une lessive de soude très-étendue et bouillante, on refroidit rapidement, on neutralise par l'acide sulfurique faible et on agite avec de l'éther; la solution étherée est agitée avec de l'ammoniaque faible, du carbonate sodique et du charbon animal jusqu'à ce que la liqueur filtrée donne avec un acide un précipité incolore. On verse ensuite cette solution dans de l'acide sulfurique étendu et refroidi à 0° et l'on reprend le précipité blanc jaunâtre par de l'éther dans lequel le nitrosophénol cristallise alors en lamelles d'un vert brunâtre.

L'eau bouillante le dissout et l'abandonne en partie par le refroidissement en petites aiguilles presque incolores; si l'ébullition est prolongée, les cristaux déposés sont bruns. Le nitrosophénol est soluble dans l'éther, l'acétone, les alcools, avec une couleur verte, peu soluble dans l'acide acétique, encore moins dans les hydrocarbures.

*Nitrosophénate de sodium*  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{NaO} + 2\text{H}^2\text{O}$ . On ajoute à 7 p. de nitrosophénol en solution étherée, une solution de 1 p. de sodium dans l'alcool; le sel se dépose à l'état amorphe; il cristallise dans l'alcool ou l'acétone en courtes aiguilles rouges, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et les hydrocarbures.

La solution aqueuse est brune, la solution alcoolique faible est jaune vert; la solution acétonique est bleu vert. Le *sel de potassium* se sépare de même sous forme d'un précipité vert qui de-

vient rouge et cristallin à la surface. Il cristallise dans l'alcool en lames d'un bleu vert.

Le *sel ammoniacal* forme un précipité vert qui perd rapidement toute son ammoniaque à l'air.

Le *sel de baryum*  $(C^6H^4(AzO)O)^2Ba$  est très-soluble dans l'eau; on l'obtient sous la forme d'un précipité cristallin par l'addition d'éther à la solution alcoolique. Le *sel d'argent*  $C^6H^4(AzO)AgO + H^2O$  est un précipité amorphe brun; s'il se produit avec des solutions aqueuses très-étendues, il se dépose en petits cristaux violet noir, qui paraissent rouges par transmission.

Les autres sels métalliques sont des précipités amorphes ou cristallins, jaunes, rouges ou bruns.

Les essais tentés pour préparer un éther du nitrosophénol sont encore restés sans résultats.

L'acide chlorhydrique alcoolique agit sur le nitrosophénol en donnant une base chlorée, volatile, cristallisable sans décomposition, dont l'auteur poursuit l'étude.

**SUR LE NITROSONAPHTOL**, par M. F. Fuchs. — Voici le mode de préparation auquel s'est arrêté l'auteur : On dissout 60 grammes de naphtol dans une lessive faible de potasse, renfermant  $40^gKHO$ , on étend à 18 litres, on refroidit à 5 ou 10°, on y ajoute une solution de 70 grammes d'azotite de potassium, puis, en agitant,  $85^gSO^4H^2$  dissous dans 1 litre d'eau. Il se dépose un précipité floconneux qu'on recueille après 24 heures, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante pour le débarrasser d'un produit résineux noir. Le nitrosonaphtol ainsi obtenu est formé de deux isomères, faciles à séparer grâce à leur différence de solubilité dans la benzine; l'un est jaune, l'autre est incolore; le premier est le plus abondant, en même temps que le plus soluble dans la benzine.

*Nitrosonaphtol jaune*  $C^{10}H^6(AzO)OH$ . — Cristallisé dans la benzine il est jaune verdâtre ou vert. Précipité de sa solution alcaline par un acide, il est d'un jaune pur. Il fond à 145-150° et déflagre à une température plus élevée. Sa poussière provoque l'éternuement. Il est très-soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'acide acétique, moins soluble dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le pétrole, assez soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble à froid. Il cristallise en fines aiguilles. L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération; il peut distiller avec la vapeur d'eau.

*Nitrosonaphtol incolore.* — Il est précipité en blanc par les acides. Les cristaux sont brunâtres. Il est très-peu soluble dans la benzine et le toluène bouillants. Il fond à 175-185°.

Les sels suivants sont ceux du nitronaphtol jaune.

*Sel de potassium*  $C^{10}H^6(AzO) OK$ . — Lamelles vertes, à éclat métallique, qui se précipitent par l'addition de potasse alcoolique à la solution alcoolique du nitrosonaphtol. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans la potasse concentrée.

*Sel de sodium.* — Il cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en prismes brillants d'un rouge brun.

*Le sel d'ammonium* se précipite, en présence de l'alcool, en fines aiguilles vertes, à reflets métalliques. Il est très-peu stable. Les sels suivants ont été obtenus par double décomposition.

*Sel de baryum*  $(C^{10}H^6(AzO)O)^2Ba + 2H^2O$ . — Précipité cristallin peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Les cristaux déposés de la solution aqueuse bouillante sont des lamelles bronzées, dichroïques et brillantes.

*Sel d'argent.* — Précipité pulvérulent brun.

*Sel de plomb.* — Précipité pulvérulent rouge brique, soluble à l'ébullition. La solution bouillante laisse déposer de petites lamelles nacrées formées d'aiguilles brunes.

*Oxydation par l'acide nitrique.* — *Dinitronaphtol*  $C^{10}H^5(AzO^2)^2OH$ . C'est le produit de l'action de l'acide nitrique concentré et froid sur le nitrosonaphtol. Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 137-138° et est identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur la naphtylamine. Le produit est le même, qu'il dérive du nitrosonaphtol incolore ou du nitrosonaphtol jaune.

*Oxydation par le ferricyanure.* — Le nitrosonaphtol jaune dissous dans la potasse étendue et bouillante, étant traité par du ferricyanure de potassium, donne une solution jaune qui, neutralisée par l'acide sulfurique après son refroidissement, fournit un précipité jaune; ce corps, cristallisé dans l'alcool, se présente en aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et fusibles à 127° : c'est le *nitronaphtol*  $C^{10}H^6(AzO^2)OH$ .

Le nitrosonaphtol incolore est oxydé plus difficilement, et il donne un nitronaphtol fusible à 164° et très-probablement identique à celui décrit par MM. Andreoni et Biedermann.

*Ether méthylique du nitrosonaphtol*  $C^{10}H^6(AzO)OCH^3$ . — Il se produit par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent et

cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune verdâtre, fusibles à 95°.

L'éther éthylique  $C^{10}H^6(AzO)OC^2H^5$  s'obtient de même et cristallise en aiguilles jaune vert, aplaties et brillantes, fusibles à 101°.

**SUR LA DINITROSORÉSORCINE ;** par M. Alb. Fitz. — Elle se produit facilement par l'action de l'azotite de potassium sur une solution acétique de résorcine. Cette solution se colore peu à peu et laisse déposer bientôt une substance cristalline verdâtre qui est un sel potassique acide de la dinitrosorésorcine. On verse le tout dans de l'acide sulfurique étendu, qui précipite la dinitrosorésorcine en flocons jaunâtres. On recueille ces flocons, on les lave et on les fait cristalliser dans l'eau bouillante ou mieux, dans l'alcool à 50 centièmes. La solution brunit un peu à l'air, par suite d'une oxydation, et laisse déposer des lamelles brillantes d'un jaune brunâtre.

Que la résorcine soit en excès par rapport à l'azotite ou que celui-ci domine, c'est toujours la dinitrosorésorcine qui prend naissance.

Les cristaux de dinitrosorésorcine ont pour composition  $C^6H^2(AzO)^2(OH)^2 + 2H^2O$ . Ils ne perdent rien à 100° et déflagrent à 115°, en sorte que l'eau n'a pas pu être dosée directement.

La dinitrosorésorcine est peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool l'esprit de bois et l'acétone, insoluble dans l'éther et la benzine.

La dinitrosorésorcine décompose les carbonates et même quelques acétates. Ses sels sont amorphes, sauf ceux de potassium, de sodium, d'ammonium et de calcium. Pour préparer ces derniers, on dissout la dinitrosorésorcine dans un excès de base qu'on neutralise ensuite par  $CO^2$ . Le sel acide de sodium  $C^6H^2(AzO)^2OH.ONa$ , peu soluble, se sépare sous la forme d'une poudre cristalline d'un vert foncé. Le sel acide d'ammonium  $C^6H^2(AzO)^2OH.O(AzH^4)$  est une poudre cristalline brun verdâtre. Le sel de potassium est vert clair.

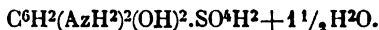
Le sel de sodium donne avec le chlorure de baryum un précipité amorphe vert, insoluble dans l'eau ; avec le chlorure de calcium, un précipité cristallin gris verdâtre ; avec les sels métalliques, des précipités amorphes diversement colorés. Les sels alcalins neutres sont solubles ; les autres sont amorphes et peu solubles.

Lorsqu'on cherche à transformer la dinitrosorésorcine en dinitrorésorcine par oxydation, on obtient, même avec l'acide nitrique



très-étendu et froid, de la trinitrorésorcine. Le permanganate, etc. produisent une oxydation profonde.

La réduction de la dinitrosorésorcine par l'étain et HCl conduit très-nettement à la diamidorésorcine. On précipite l'étain par H<sup>2</sup>S, on évapore à sec jusqu'à expulsion de l'acide chlorhydrique; on transforme le chlorhydrate de diamidorésorcine, contenu dans le résidu, en sulfate, qui est peu soluble, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'alcool à la solution. Ce sulfate renferme



Les alcalis séparent la base libre, mais cette dernière s'altère très-rapidement à l'air, en brunissant. Elle donne avec le chlorure ferrique une belle coloration bleue, qui disparaît rapidement.

On n'a pas pu obtenir d'autres dérivés de la dinitrosorésorcine, toutes les réactions qu'on lui fait subir donnant naissance à des produits résineux bruns.

Si l'on dirige un courant d'acide azoteux à travers de la dinitrosorésorcine en solution alcoolique refroidie par de la glace, cette solution devient seulement d'un jaune un peu plus foncé.

**Sur l'acide tannique du dividivi; par M. J. LÖWE (1).**

L'acide tannique du dividivi (gousses du *Cæsalpinia coriaria*) est peu connu; d'après Stenhouse, il diffère de l'acide gallotannique. L'auteur vient confirmer cette indication; il a préparé le tannin du dividivi à l'état de pureté parfaite, en suivant un procédé qu'il décrit en détail et qui se rapproche de celui qu'il a employé pour purifier complètement l'acide gallotannique.

Le tannin du dividivi, que l'auteur nomme *ellagotannique*, constitue une poudre jaune qui, séchée à 100°, a donné à l'analyse C=49,70 et H=3,16 % (moyenne d'un grand nombre d'analyses concordantes exécutées avec des substances de préparation différentes); ces chiffres conduisent à la formule C<sup>14</sup>H<sup>10</sup>O<sup>10</sup>, qui diffère de celle de l'acide gallotannique par un atome d'oxygène qu'elle contient en plus.

L'acide ellagotannique possède des réactions qui se rapprochent de celles du tannin ordinaire. Il précipite les solutions de gélatine, d'albumine, des alcaloïdes et d'émétique; il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune fauve qui, séché à 100°, ren-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xii, p. 35.

ferme  $2(C^{14}H^{10}O^{10})_5PbO$  ; l'acétate de cuivre est précipité en brun clair et l'acétate de fer en noir.

Chauffé pendant plusieurs heures à  $108-110^\circ$ , sa solution aqueuse se trouble et laisse déposer une poudre claire dont la composition et les propriétés coïncident avec celles de l'acide ellagique  $C^{14}H^6O^8$  ; l'acide ellagotannique a donc simplement perdu 2 molécules d'eau.



On sait que l'acide gallotannique impur donne également une certaine quantité d'acide ellagique sous l'influence des acides étendus, tandis que l'acide complètement purifié n'offre plus cette réaction ; il est donc probable que le tannin brut renferme indépendamment de l'acide gallotannique une certaine quantité d'acide ellagotannique.

Le dividivi contient à côté de l'acide ellagotannique, de l'acide gallique.

**Sur l'acide tannique des myrobolans ; par M. J. LÖWE (1).**

D'après les recherches de l'auteur, le tannin contenu dans les myrobolans est identique avec celui du dividivi ; il possède la même composition, les mêmes propriétés que l'acide ellagotannique  $C^{14}H^{10}O^{10}$  et se convertit comme ce dernier en acide ellagique lorsqu'on le chauffe avec l'eau.

**Sur l'acide tannique du gallon de Hongrie ; par M. J. LÖWE (2).**

Le gallon de Hongrie ou de Piémont est une anomalie de la capsule du gland de chêne ordinaire, produite par la piqure d'un cynips ; il est employé en tannerie. Le gallon contient en quantité peu considérable un tannin qui, d'après les recherches de l'auteur, est identique avec l'acide gallotannique  $C^{14}H^{10}O^9$ .

**Sur l'influence de quelques alcaloïdes sur des phénomènes organiques d'oxydation ; par M. C. BINZ (3).**

M. Schaer était arrivé, il y a quelque temps, à cette conclusion que la quinine et la strychnine n'empêchent nullement le trans-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 44.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 46.

(3) *Deutsche chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 32.

port de l'ozone par l'intermédiaire de l'hémoglobine sur l'iode de potassium, la teinture de gaïac, la solution de cyanine (t. XXIII, p. 517). Or, l'auteur montre aujourd'hui, conformément à ce qu'il avait publié antérieurement, que la présence de 1/100<sup>e</sup> ou même de 1/1000<sup>e</sup> de quinine *ralentit considérablement* l'oxydation de l'indigo, en solution alcaline, en présence de l'essence de térébenthine et de l'hémoglobine ou d'une goutte de sang frais. Un tel mélange se décolore souvent seulement une heure plus tard qu'un mélange semblable auquel on n'a pas ajouté de quinine. Dans cette expérience, on peut remplacer l'acide sulfindigotique sursaturé par le carbonate de sodium, par la teinture de gaïac. Le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le sulfate d'atropine et le nitrate de strychnine sont sans influence sur la vitesse de l'oxydation. Le chlorhydrate de cinchonine et le sulfate de morphine se comportent comme la quinine.

A la suite de la note de M. Binz, M. A.-T. Schaer (1) a répété ses anciennes expériences, et il les a pleinement confirmées; il confirme également l'expérience de M. Binz sur le ralentissement de l'oxydation du sulfate d'indigo en solution alcaline en présence d'hémoglobine et d'un sel de quinine. Mais il ajoute que, lorsqu'on opère en solution *neutre* ou en solution *acide*, l'oxydation du sulfate d'indigo n'est nullement ralentie, elle paraîtrait, au contraire, être accélérée.

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Recherches sur le verre trempé; par MM. V. de LUYNES  
et Ch. FEIL (2).**

La cassure des blocs et plaques de verre trempé présente de l'analogie avec celle des larmes bataviques.

En général, on ne peut pas entamer un morceau de verre trempé à l'aide du foret ou de la lime, sans en déterminer la rupture. Dans quelques cas, cependant, cela est possible. Ainsi, un disque peut être percé à son centre, mais en aucun autre point. Une plaque carrée de glace trempée peut être sciée parallèlement aux côtés sans qu'elle se brise, mais dans aucune autre direction;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 140.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 341.

quand on examine une semblable plaque à la lumière polarisée, elle présente une croix noire dont les branches sont de mêmes parallèles aux côtés.

En regardant à la lumière polarisée les deux fragments d'une plaque carrée sciée en deux, on aperçoit des bandes noires et des franges colorées qui prouvent que l'état moléculaire s'est modifié. En superposant les deux plaques, les franges et les bandes disparaissent ou prennent l'aspect qu'elles prendraient avec une plaque d'épaisseur double, suivant le sens de leur superposition. On peut conclure de là que l'on pourra toujours scier ou percer une plaque de verre trempé, toutes les fois que les fragments pourront prendre un nouvel état d'équilibre stable. L'étude de la lumière polarisée indique le sens suivant lequel une pièce peut être sciée.

Le verre trempé ne diffère pas par son aspect du verre recuit; cependant on y observe plus fréquemment la présence de bulles, telles qu'on les rencontre aussi dans les larmes bataviques. Ces bulles se produisent presque subitement au moment de la trempe dans du verre en apparence homogène, par exemple dans des masses de crown ou de flint. Lorsqu'on recuit du verre trempé présentant de semblables bulles, celles-ci semblent disparaître pour se produire de nouveau par une nouvelle trempe. Plus la trempe est forte dans un même verre, plus les bulles sont volumineuses. Ce sont donc des bulles extrêmement petites provenant des matières gazeuses retenues par le verre et qui subissent par la trempe une dilatation énorme.

Au moment où le verre se trempe, sa densité diminue et son volume augmente, comme cela aurait lieu sous l'influence d'une traction considérable exercée sur cette surface. Cet effet de traction produit la dilatation des bulles. Des bulles à peu près sphériques acquièrent ainsi un diamètre au moins douze fois plus grand, ce qui correspond à un volume 1,700 à 1,800 fois plus considérable et, par suite, si la loi de Mariotte est applicable à ce cas, à une pression 1,700 à 1,800 fois plus faible.

**Action des acides minéraux sur le chlorure de chaux;**  
par M. Ferd. KOPFER (1).

Gay-Lussac qui envisageait le chlorure de chaux comme un mélange ou une combinaison de chlorure de calcium et d'hypo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLXXVII, p. 314.

chlorite, a montré que sa distillation avec une petite quantité d'un acide minéral, fournit de l'acide hypochloreux aqueux. Ce fait s'explique tout aussi bien avec l'hypothèse de M. Odling, qui assigne au chlorure de chaux la formule  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{smallmatrix}$ . Or, d'après M. Gœpner (t. XXI, p. 39), cette distillation avec un acide donnerait toujours du chlore; cette assertion a été combattue par M. Schorlemmer (t. XXI, p. 330), qui maintient l'exactitude du fait signalé par Gay-Lussac. L'auteur a pensé qu'il était utile de soumettre ce fait à des expériences *quantitatives* et il a effectué des distillations de chlorure de chaux avec un acide, en opérant: 1° sur une solution de chlorure; 2° sur une quantité pesée de chlorure sec.

L'auteur a préparé lui-même le chlorure de chaux servant à ses expériences. Il a éteint avec de l'eau chaude de la chaux pure préparée par la calcination du marbre ou du carbonate précipité d'une solution d'azotate. Cet hydrate sec fut soumis, étalé sur une assiette, à l'action du chlore sec et privé d'acide chlorhydrique. Dans d'autres cas, la chaux était éteinte par une quantité d'eau inférieure à celle nécessaire pour former l'hydrate  $\text{CaO} \cdot \text{H}^2$ , puis soumise à l'action du chlore purifié par son passage sur des fragments de chaux vive.

Un semblable chlorure, soumis à l'analyse, avait pour composition:

| D'après Gay-Lussac.      |        | D'après Odling.                                                           |        |
|--------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------|--------|
| Hypochlorate de chaux..  | 21,46  | $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{ClO} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ | 38,12  |
| Chlorure de calcium..... | 17,69  | $\text{CaCl}^2$                                                           | 1,03   |
| Hydrate de calcium.....  | 47,52  | $\text{Ca}(\text{OH})^2$                                                  | 47,52  |
| Oxyde de calcium.....    | 13,13  | $\text{CaO}$                                                              | 13,33  |
|                          | 100,00 |                                                                           | 100,00 |

La formation du chlorure de chaux avec un mélange de chaux vive et de chaux éteinte est contraire à l'assertion de M. Gœpner, d'après lequel il est nécessaire que la chaux soit éteinte avec un excès d'eau.

*Distillation du chlorure en solution.* — La solution était titrée en hypochlorite par le procédé Bunsen, c'est-à-dire par l'hypo-sulfite de sodium et l'iodure de potassium (1). On calculait ainsi

(1) Des expériences comparatives sur les divers procédés chlorométriques ont montré que les procédés Bunsen et Penot donnent des résultats concordants.

facilement le poids d'acide normal à employer pour décomposer tout l'hypochlorite. Cette quantité d'acide (acide normal au  $\frac{1}{5}$ ) était versée peu à peu dans la solution de chlorure placée dans une cornue tubulée et bien agitée pour éviter une sursaturation partielle.

On ne distillait qu'après l'addition de la totalité de l'acide à employer. Le titrage de l'acide hypochloreux dans une quantité déterminée du liquide distillé était fait par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium. La quantité totale de chlore était obtenue par l'addition d'arsénite de sodium, puis d'acide azotique et d'azotate d'argent ; on pesait la quantité de  $\text{AgCl}$  obtenue.

Les expériences furent faites avec de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique. Dans le premier cas, l'analyse du liquide distillé a montré qu'il ne contient que de l'acide hypochloreux et pas de chlore libre ; la preuve qu'il en est ainsi c'est que le liquide distillé reste parfaitement limpide par l'addition de  $\text{AzO}^3\text{Ag}$ .

L'emploi de l'acide chlorhydrique donne des résultats moins nets ; aussi le liquide distillé est-il troublé par l'azotate d'argent. Avec l'acide sulfurique enfin le liquide distillé est exempt de chlore libre.

Quant au rapport de l'acide hypochloreux distillé à celui qu'aurait dû fournir la solution du chlorure employée, il a été, dans le cas le plus favorable, de 91,32 % ; dans les autres cas, de 80 à 90 %.

L'écart entre le résultat obtenu et le résultat théorique tient à ce que, malgré toutes les précautions, une partie de l'acide hypochloreux est perdu ou décomposé, surtout dans le premier temps de la distillation où il passe dans un état relativement concentré. Comme contrôle, on a effectué des distillations avec une quantité d'acide suffisante pour saturer toute la chaux contenue dans le chlorure ; on a constaté ainsi une perte de chlore qui, exprimée en  $\text{Cl}^2\text{O}$ , a été de 4,82, 9,52, 3,57 et 8,21, résultats assez irréguliers, mais qui permettent d'expliquer en partie l'écart signalé ci-dessus.

*Expériences avec le chlorure de chaux sec.*— Ces expériences ont donné des résultats analogues aux précédents, mais, comme

Le titrage par les sels ferreux donne des résultats trop faibles. Quant au procédé de Wolters, il donne des résultats tout à fait défectueux.

on pouvait le prévoir, les résultats s'éloignent encore plus de ceux qu'exige la théorie, car les causes de perte sont plus considérables. L'acide normal était versé goutte à goutte, à l'aide d'une burette, sur une quantité pesée de chlorure de chaux sec que l'on triturerait pendant tout le temps que coulait la quantité calculée d'acide. On étendait ensuite d'eau et l'on distillait. L'analyse du liquide distillé se faisait comme dans les cas précédents.

Il résulte, en général, des expériences signalées plus haut que lorsqu'on traite le chlorure de chaux par un acide minéral étendu, en quantité telle qu'il décompose tout l'hypochlorite contenu dans le chlorure, suivant l'hypothèse de Gay-Lussac, on obtient par la distillation subséquente une solution aqueuse d'acide hypochloreux à peu près pur, dont la quantité, dans les cas les plus favorables, atteint les 92 centièmes de la quantité calculée. Comme la constitution d'une substance est indiquée et par le mode de formation et par le mode de décomposition sous l'influence d'agents peu énergiques, il faut en conclure que le chlorure de chaux contient à la fois de l'hypochlorite et du chlorure de calcium, ou qu'il représente, suivant M. Odling, un sel mixte de ce métal  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{smallmatrix}$ . Dans l'un ou l'autre cas, un atome de chlore déplace d'abord un groupe hydroxyle de l'hydrate calcique  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ; cethydroxyle enlève l'atome d'hydrogène au groupe voisin, et cet atome d'hydrogène est substitué par un second atome de chlore. Il est facile de voir, d'après cela, comment il se fait que le chlore n'est pas absorbé par la chaux non éteinte.

En discutant les résultats contradictoires de Gœpner et de Wolters, l'auteur est conduit à parler de l'action du chlore sur le chlorure de chaux. Il a constaté à plusieurs reprises l'exactitude du fait signalé par Gay-Lussac, que le chlore déplace l'acide hypochloreux dans le chlorure de chaux. La présence du chlorure de calcium en excès dans le chlorure décolorant provient de l'action du chlore en excès sur les couches superficielles, ces couches ainsi modifiées protégeant alors la masse du produit.

La constitution du chlorure de chaux se trouve donc expliquée soit par l'hypothèse de Gay-Lussac, soit par celle de M. Odling. Cependant cette dernière hypothèse se trouve infirmée par une expérience de M. Kingzett, que signale l'auteur, et qui consiste à refroidir à 0° une solution aqueuse de chlorure de chaux concen-

trée dans le vide sur l'acide sulfurique : elle laisse déposer des cristaux aiguillés d'*hypochlorite de calcium*, sel qui, jusqu'à présent, n'avait point été isolé.

**Sur la constitution du chlorure de chaux ;**

par M. STAHLSCHEIDT (1).

L'auteur pense que le chlorure de chaux se produit par substitution partielle du chlore à l'hydrogène de la chaux éteinte.



Il se formerait ainsi un hypochlorite basique de calcium ; celui-ci, au contact de l'eau, se dédoublerait en hydrate calcique et hypochlorite neutre  $\text{CaCl}^2\text{O}^2$ . C'est ce qui expliquerait la présence de l'hydrate calcique dans le chlorure de chaux, et ce fait que cette chaux ne peut pas être convertie en totalité en chlorure, même par un excès de chlore.

**Sur un procédé de conservation des viandes ;** par M. A. MERZEN (2).

L'auteur utilise l'acide borique brut, additionné de borax, afin de le rendre plus soluble. L'addition d'un peu de sel marin ou de salpêtre en favorise l'action, dans ce sens surtout que ces sels conservent à la viande son aspect normal. M. Schiff, qui rend compte de ce procédé, en affirme les bons résultats, ayant été à même à plusieurs reprises de constater la bonne qualité des viandes ainsi conservées. Des échantillons conservés, sans soins spéciaux, dans des boîtes en fer-blanc, avaient conservé leurs qualités comestibles durant une année et après deux traversées dans les pays tropicaux.

Il s'est du reste constitué une société pour exploiter ce procédé, breveté dans divers pays, et pour importer des viandes de Russie et de l'Amérique du Sud.

**Sur un nouvel outremer violet ;** par M. R. LUSSY (3).

L'outremer violet, examiné par l'auteur, avait figuré à l'Exposition universelle de Vienne. C'est une poudre violette, parfaite-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 869.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 822. — Corresp. italienne.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 978. — Corresp. suisse.



ment homogène sous le microscope, présentant les caractères généraux des outremer. Sa composition est la suivante :

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| Silice .....            | 47,23        |
| Acide sulfurique, ..... | 1,88         |
| Alumine.....            | 20,93        |
| Soude .....             | 19,28        |
| Chaux.....              | 1,97         |
| Soufre $\alpha$ .....   | 0,82         |
| Soufre $\beta$ .....    | 9,25         |
|                         | <hr/> 101,36 |

Le soufre  $\alpha$  est celui qui se dégage à l'état  $H^*S$  par l'action de  $HCl$ ; le soufre  $\beta$  est celui qui a été dosé à l'état de  $SO^*Ba$ . On n'a constaté ni soufre libre, ni acide phosphoreux.

Traité par la soude, cet outremer violet se convertit en une poudre d'un beau bleu clair dont le poids constitue les 87 centièmes de la matière employée.

La seule différence qu'accuse l'analyse de l'outremer violet, comparé à l'outremer ordinaire, est une plus forte teneur en silice.

**Présence de l'alcool ordinaire dans l'esprit de bois brut;**  
par M. V. HEMILIAN (1).

Espérant trouver de la méthyléthylacétone dans l'acétone ordinaire, l'auteur a soumis le produit commercial (de la fabrique Kahlbaum, à Berlin), à un grand nombre de distillations fractionnées. Outre les portions passant au-dessous de  $76^\circ$  et formées principalement d'acétone, il a obtenu environ 400 gr. d'un liquide distillant de  $78$  à  $80^\circ$  (la quantité de produit brut employée n'est pas indiquée). La fraction, peu considérable de produit passant au-dessus de  $85^\circ$  était insoluble dans l'eau et douée d'une odeur désagréable.

La portion de  $78$  à  $80^\circ$  ne renferme pas de méthyléthylacétone, mais est formée d'alcool ordinaire, ainsi que le montrent les analyses et les produits de transformation.

L'acétone employée avait été retirée de l'esprit de bois brut et non de la distillation de l'acétate de calcium. L'alcool trouvé provient donc de l'esprit de bois et formait le quart environ du produit examiné par l'auteur.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 661.

---

 Revue des Brevets français.

103973. — *Préparation des monamines secondaires, tertiaires et tertiaires mixtes par l'action des chlorures à radicaux alcooliques à l'état naissant sur les monamines primaires et secondaires.*  
 — GIRARD, 20, rue des Écoles, Paris ; 19 juin 1874.

*Préparation des monamines secondaires et tertiaires.*

On introduit dans un autoclave en fonte émaillée, d'une capacité d'au moins 300 litres :

|                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| Aniline pure.....                    | 100 kilogrammes. |
| Acide chlorhydrique (densité 1,17).. | 120 —            |
| Alcool méthylique pur.....           | 38 —             |

On chauffe et maintient la température, pendant quatre à dix heures, à 190-200° ; la pression ne dépasse pas 15 à 20 atmosphères. Après ce temps, on purge par la soupape, afin de faire tomber la pression, puis on traite la masse par une solution aqueuse de soude ; on agite, laisse déposer, on décante et distille.

On peut, au moyen d'un tube faisant l'office d'un syphon, et maintenu par un pas de vis au couvercle de l'autoclave, en ouvrant un robinet, profiter de la pression pour vider l'autoclave, puis le recharger de suite, sans avoir besoin de faire le joint à chaque opération.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'alcool et l'acide chlorhydrique soient en léger excès ; on produit ainsi du chlorure de méthyle, par exemple, qui réagit directement sur la base à méthyler.

Le produit résultant de la réaction est de la méthylaniline contenant une petite quantité de diméthylaniline.

Pour préparer les monamines tertiaires, telles que la diméthylaniline, la diéthylaniline, il suffit de doubler la proportion d'alcool ; pour la diméthylaniline, il faudra employer 76 kilogrammes d'alcool méthylique, par exemple.

*Préparation des monamines tertiaires mixtes.*

(Méthyldiphénylamine, éthyldiphénylamine, amyldiphénylamine).

On chauffe dans un autoclave en fonte émaillée, d'une contenance de 300 litres environ :

|                                       |                  |   |
|---------------------------------------|------------------|---|
| Diphénylamine.....                    | 100 kilogrammes. |   |
| Acide chlorhydrique (densité 1,17) .. | 68               | — |
| Alcool méthylique pur.....            | 24               | — |

L'opération dure dix à douze heures environ; la température est maintenue pendant ce temps entre 250 et 280°, la pression est de 10 à 15 atmosphères; on décante sous pression, puis on traite le produit par une solution aqueuse chaude de soude caustique, on décante, puis on distille.

Pour préparer l'éthyldiphénylamine, on opère, comme il est dit plus haut, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique dont on prendra 30 à 32 kilogrammes, les proportions d'acide et de base restant les mêmes.

L'éthyldiphénylamine est un liquide huileux, distillant vers 297°; avec l'acide nitrique, elle donne une coloration violet-rouge, se dissolvant dans l'eau en cramoisi, avec un grand nombre d'agents oxydants ou déshydrogénants, cette base donne des matières colorantes.

L'amyldiphénylamine se prépare par la même méthode; la proportion d'alcool amylique à employer est de 56 kilogrammes. C'est un liquide huileux, distillant vers 330 à 340°; l'acide nitrique produit une coloration bleu-ardoise; cette base est également susceptible de fournir des matières colorantes.

En résumé, j'entends breveter le procédé décrit, permettant l'application des chlorures à radicaux alcooliques à l'état naissant sur les monamines primaires et secondaires.

103982. — *Mode de traitement de l'ozokérite en vue d'en obtenir la paraffine, les huiles paraffineuses et tous les produits qu'elle peut donner.* — LAVAL, la Palud (Vaucluse); 14 juillet 1874.

Appareils et fours spéciaux.

103987. — *Préparation de l'ozone et de l'acide azotique.* — REYNOSO, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris; 20 juin 1874.

L'auteur fait éclater l'étincelle d'induction dans de l'oxygène comprimé dans une enveloppe très-résistante et munie de deux conducteurs terminés par des pointes, ou d'un système de lames

ou treillis de fil de platine, afin de multiplier les décharges. L'appareil peut être refroidi.

L'ozone produit peut être utilisé au fur et à mesure de sa formation.

Pour préparer l'acide azotique, on comprime l'air à plusieurs atmosphères et l'on y fait passer l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff.

La présence d'un corps poreux augmenterait la production de l'acide azotique.

103991. — *Destruction du phylloxera et autres parasites de la vigne.* — Société anonyme des mines et usines de Sambre-et-Meuse, représentée par COURIOT, 30, rue Vieille-du-Temple, Paris.

104014. — *Procédé héliographique sur verre à l'acide.* — LAIR, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg, Paris; 22 juin 1874.

Cette invention est caractérisée essentiellement par l'application nouvelle de la gravure sur verre à l'aide des réactions usitées jusqu'ici dans la phototypie, notamment celle de la gélatine bichromatée et du perchlorure de fer en vue de reproduire fidèlement un dessin donné sur la glace ou plaque de verre à graver.

104029. — *Fabrication du verre et du cristal dans un bassin mobile.* — Société générale de métallurgie (procédés PONSARD), représentée par THIRION, 95, boulevard Beaumarchais, Paris; 24 juin 1874.

104057. — *Perfectionnements dans la fabrication du sucre de cannes.* — REYNOSO, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris; 27 juin 1874.

Ces perfectionnements consistent, en ce qu'au lieu de laminer les cannes, on les coupe en morceaux, puis on soumet la masse à la presse hydraulique. On peut encore avant de presser immédiatement la pulpe, la mélanger avec de la chaux, du phosphate acide de chaux ou toute autre matière destinée à opérer la défécation.

104058. — *Procédé perfectionné d'oxydation de l'anthracène et perfectionnements dans la fabrication des teintures et autres matières colorantes qui en proviennent.* — RUMPF, repr. par

ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien, Paris ; 26 juin 1874.  
(Brevet anglais.)

Ces perfectionnements décrits dans ce brevet sont :

1° La purification de l'anthracène brut du commerce par la pression (presse hydraulique), puis la cristallisation du produit pressé dans la benzine et l'alcool, on obtient ainsi un produit contenant 90 % d'anthracène ;

2° L'oxydation de l'anthracène ainsi préparé en le mélangeant, pour 1 partie d'anthracène, avec 1 à 5 parties de peroxyde de manganèse. Le mélange est chauffé dans une cornue en fer à la température de 200° ; il se produit ainsi directement de l'anthraquinone sublimée ;

3° La transformation de l'anthraquinone en sulfodérivés. On chauffe à cet effet 1 partie d'anthraquinone avec 3 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, on traite par la chaux pour enlever l'excès d'acide, puis par le carbonate de soude, afin de convertir le sel de chaux en sel de soude ;

4° On fond le sel de soude avec 3 parties de soude caustique, le produit repris par l'eau, précipité par un acide, donne l'alizarine.

104078. — *Procédé de carbonisation et de dessiccation du tan qui a servi à la préparation des peaux, et les différents produits qui en sont extraits.* — HORMAY, repr. par VINCK, 17, boulevard Saint-Martin, Paris ; 29 juin 1874 et addition du 30 septembre 1874.

Pour utiliser le tan qui a servi au traitement des peaux, l'auteur du brevet le soumet à la distillation et en retire :

1° Du gaz d'éclairage ;

2° Des huiles essentielles et du goudron pouvant servir au graissage ;

3° Un noir léger et impalpable ;

4° Un charbon semblable au charbon de bois.

Le tan peut en outre être utilisé comme combustible ; pour la fabrication de la poudre ; enfin pour la fabrication du papier.

104089. — *Perfectionnements dans les moyens de réunir et de souder les extrémités des tubes, ainsi que dans la combinaison des métaux et alliages à cet effet.* — SHAW, repr. par VINCK, 17, boulevard Saint-Martin, Paris ; 29 juin 1874.

104090. — *Perfectionnements dans le traitement des métaux*

*et de leurs alliages et appareils propres à ce traitement et dans la fabrication du gaz d'éclairage et de chauffage.* — SMITH, repr. par BONNEVILLE, 18, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris; 29 juin 1874.

104091. — *Perfectionnements dans le traitement des métaux en les soumettant à l'action de gaz produits par la combustion de gaz chargés de carbone, et dans les appareils propres à ce traitement.* — SMITH, repr. par BONNEVILLE, 18, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris; 29 juin 1874.

104116. — *Perfectionnements dans les procédés et appareils pour séparer le soufre des substances avec lesquelles il est mélangé.* — JOHNSON, repr. par Sauttaer, 50, rue de la Chaussée-d'Antin (Brevet anglais), le 30 juin 1874.

Le procédé spécifié dans ce brevet repose sur l'emploi du sulfure de carbone, auquel on peut substituer d'autres dissolvants du soufre, tels que les hydrocarbures qui dissolvent le soufre à chaud et l'abandonnent par le refroidissement.

La substance bien divisée et sèche est placée dans un extracteur pourvu d'un agitateur et d'un diaphragme perforé sur lequel est posé un filtre en fibres de coco. On introduit le sulfure de carbone dans l'extracteur, qui est clos. On chauffe pour faire bouillir le sulfure de carbone, qui expulse l'air par un ajutage. Quand tout l'air est chassé, on ferme cet ajutage et l'on continue à chauffer jusqu'à une certaine pression, indiquée par un manomètre. On laisse alors refroidir et l'on soutire la solution sulfo-carbonique qu'on dirige dans une citerne sous une couche d'eau, pour en empêcher l'évaporation. On épuise le résidu par de nouveau sulfure de carbone.

La citerne qui reçoit la solution alimente un appareil distillatoire. Les dernières traces de sulfure de carbone sont chassées par la vapeur d'eau. Cette dernière opération est aussi appliquée au résidu contenu dans l'extracteur.

Le reste du brevet s'occupe de la description des appareils et de la nature des filtres employés dans l'extracteur.

104113. — *Perfectionnement dans les procédés de teinture bon teint.* — GONIN, repr. par Desnos, 30, boulevard St-Martin, 1<sup>er</sup> juillet 1874.

Le perfectionnement consiste dans la substitution des oléates

et des sulfoléates à l'huile elle-même et dans l'emploi du précipité obtenu en traitant ces oléates et sulfoléates par les sels alcalins, pour la fabrication, sur fils ou tissus de coton, des rouges, violets et roses grand teint par garance ou dérivés et par alizarines naturelle et artificielle.

1014118. — *Appareil universel pour l'analyse des gaz.* — KONWIN DE PAWLOWSKI, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg, 13 juin 1874.

Cet appareil, destiné à des usages industriels, tels que l'analyse du gaz d'éclairage, des gaz des hauts-fourneaux, etc., en modifiant seulement la nature des réactifs, consiste essentiellement en un tube vertical gradué, dans lequel s'opèrent les réactions et où l'on mesure les gaz avant et après l'action des réactifs. Ce tube est relié par deux tubulures coudées, adaptées à ses deux extrémités, à deux robinets à trois voies. Le robinet inférieur communique d'une part avec l'air extérieur, d'autre part avec un long tube vertical, s'élevant parallèlement au premier tube. Le second robinet peut mettre ce tube principal en rapport avec le gaz à analyser et avec un tube supérieur recevant le réactif à introduire dans l'appareil. Le long tube est destiné à établir le niveau pour la lecture du gaz avant et après l'absorption.

Le fonctionnement de cet appareil se conçoit aisément. Il a lieu en présence de l'eau.

Le tout est monté sur un pied en fer et est portatif.

104138. — *Perfectionnements apportés dans le grillage des pyrites.* — COMPAGNIE DES MANUFACTURES DE GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY, repr. par Armengaud aîné, 45, rue St-Sébastien, 4 juillet 1874.

L'appareil spécifié dans ce brevet est dû à deux des administrateurs de la compagnie, MM. Fremy et Michel Perret. Il a pour but de remplacer par un travail mécanique le travail manuel nécessaire pour renouveler les surfaces de la pyrite pendant son grillage. Il consiste en un cylindre tournant sur un axe horizontal légèrement incliné, garni de substances réfractaires. On y fait tomber la pyrite divisée par la partie supérieure ; elle s'étale d'elle-même dans le sens longitudinal par l'effet de la rotation et de l'inclinaison. Elle descend ainsi peu à peu à la partie inférieure d'où elle se déverse dans un wagonnet. La rotation amène peu à peu toutes les parties de la pyrite à la surface où elles sont brû-

lées par l'atmosphère comburante. Celle-ci est formée d'air chaud qui est introduit dans l'appareil par un tuyau débouchant dans le sens de l'axe. Les gaz provenant du grillage sont expulsés par une autre ouverture et utilisés selon les besoins.

Le brevet décrit en détail les dispositions adoptées pour l'entrée et le chauffage de l'air et pour sa sortie.

104146. — *Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthracène.* DE LALANDE, 22, rue d'Enfer, 6 juillet 1874.

Voir *Bulletin*, t. XXII, p. 425 et 541.

104149. — *Appareil destiné à la fabrication des pâtes chimiques pour allumettes en appliquant industriellement le sulfure de carbone comme dissolvant du phosphore.* MAFAT, rue du Rocher, 59, 8 juillet 1874.

104152. — *Four à sole oscillante pour le puddlage du fer, de l'acier, la production de l'acier-Martin et, en général pour toutes les opérations métallurgiques nécessitant un brassage à haute température.* — MENESSIER, repr. par DESNOS, 13, boulevard St-Martin, 7 juillet 1874.

104193. — *Mode spécial d'emploi du carbonate de baryte dans l'épuration des jus sucrés et sirops.* — SOCIÉTÉ ANONYME DE PRODUITS CHIMIQUES DE COMINES ET D'ASNIÈRES, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg, 8 juillet 1874.

Pour débarasser les jus sucrés des sulfates qu'ils peuvent renfermer (de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie), on les traite par du carbonate de baryte concurremment avec un sel susceptible d'être précipité par le carbonate, chlorure ou azotate d'alumine, de fer, de magnésie, de zinc, etc. On forme ainsi un sel de baryte soluble qui peut faire la double décomposition avec le sulfate dissous dans le jus sucré.

Si dans cette décomposition on n'a pas employé assez de carbonate de baryte ou de strontiane, on peut y suppléer par l'addition d'un peu de baryte ou de strontiane caustiques.

104203. — *Perfectionnement dans l'épailage chimique des draps et de tous tissus composés de matières animales.* — DELAMARRE et C<sup>ie</sup>, route de Rouen, 38, Elbeuf (Seine-inférieure), 31 juillet 1874.

L'auteur introduit dans l'étoffe, par des moyens mécaniques, la quantité d'acide strictement nécessaire à l'épailage, sans qu'elle



soit jamais en contact avec un excès de liquide employé, et la fait passer ensuite aussitôt que possible à la carboniseuse. Le brevet décrit les appareils employés à cet effet.

104239. — *Extraction du sucre restant dans le ligneux de la canne après sa sortie du moulinet connu sous le nom de BAGASSE.* — DUCHASSAING DE FONTBRESSIN, à la Basse-Terre (Guadeloupe); 5 mai 1874.

Ce brevet comporte une nouvelle disposition d'appareils.

104241. — *Picro-guano, engrais insecticide détruisant le phylloxera.* — GENEST, rep. par BACHELU, 49, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Lyon; 4 août 1874.

L'auteur recommande, pour la destruction du phylloxera l'emploi de l'acide picrique, soit seul, soit combiné à un engrais quelconque, dont il augmente les propriétés fertilisantes,

104247. — *Métal blanc dit MÉTAL SMITTER-LÉNIAU.* — LÉNIAU, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 13 juillet 1874.

Ce nouvel alliage est très-malléable, laminable, facile à souder, inoxydable, fusible et se prête très-bien au travail de l'orfèvrerie. Il est composé de :

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Cuivre rosette.....   | 720 |
| Nickel ... ..         | 125 |
| Bismuth.....          | 10  |
| Zinc.....             | 95  |
| Fonte malléable ..... | 20  |
| Étain .....           | 20  |

On peut, du reste, suivant les qualités exigées, modifier ces proportions.

On ajoute le bismuth au mélange fondu de cuivre, nickel et fonte, on brasse vivement et on coule dans une lingotière. On refond et au moment de couler on incorpore l'étain, on agite et on coule définitivement.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**Sur un réactif très-sensible propre à reconnaître les sulfocarbonates de monosulfure (MS, CS<sup>2</sup>) en dissolution;**

par M. A. MERNET.

Il est intéressant de pouvoir reconnaître dans les produits qui sont livrés aux viticulteurs sous le nom de *sulfocarbonates* la présence de ces composés. J'ai trouvé dans le nickelate d'ammoniaque en solution récente et très-étendue un réactif des plus sensibles.

Pour faire un essai, on verse dans un tube fermé une goutte d'une solution au  $\frac{1}{10}$  d'un sel de nickel *pur* (sulfate ou chlorure), un excès d'ammoniaque et de l'eau jusqu'à décoloration, puis on mélange ces différents liquides; si maintenant on verse dans la liqueur ainsi préparée quelques gouttes d'une solution très-étendue du produit à essayer, s'il contient la plus petite trace de sulfocarbonate, on voit se produire une teinte *groseille* tout à fait caractéristique. Il arrive souvent que le commerce substitue aux sulfocarbonates des solutions de foie de soufre; dans ce cas, il se produit seulement une teinte *jaune*; si l'on fait l'expérience avec un monosulfure alcalin, on obtient une teinte *brune* ou *noire* suivant l'état de concentration; les sulfocarbonates de bisulfure (MS<sup>2</sup>, CS<sup>2</sup>) (Gélis) donnent aussi une teinte *jaune*.

J'estime qu'avec le nickelate d'ammoniaque on peut reconnaître avec certitude du sulfocarbonate dans une solution *récente* à  $\frac{1}{80.000}$ ; on pourrait même avec quelques précautions en constater la présence dans une solution récente à  $\frac{1}{80.000}$ .

Réciproquement, je propose comme un réactif nouveau et très-sensible des sels de nickel (1) la solution aqueuse très-étendue et

(1) Cette réaction a déjà été indiquée par M. C. Braun pour déceler le nickel. — Voir *Bulletin*, nouv. série, t. XII, p. 252. (RÉDACTION).

*récente* d'un sulfocarbonate alcalin; en opérant comme il vient d'être indiqué, si au lieu de la teinte groseille on voit apparaître une teinte brune, on pourra conclure à la présence d'un métal étranger.

**Réactions permettant de distinguer les sulfocarbonates de monosulfure ( $MS, CS^2$ ), des sulfocarbonates de bisulfure ( $MS^2, CS^2$ );**  
par M. A. MERMET.

Dans une note d'un haut intérêt présentée récemment à l'Académie des sciences (1), M. Gélis indique l'existence et le mode de préparation d'une classe nouvelle de sulfocarbonates, de formule générale  $MS^2, CS^2$ ; ces composés importants peuvent être aussi distingués des sulfocarbonates de formule  $MS, CS^2$ , à l'aide du nickelate d'ammoniaque.

Si on fait l'expérience comme il est dit dans la note précédente, la teinte *groseille* est remplacée par une teinte *jaune*, comme dans le cas d'un bisulfure; mais, si on emploie les réactifs (nickelate et sulfocarbonate) dans un état de concentration plus grand et qu'on verse le sulfocarbonate dans *un excès* de nickelate d'ammoniaque, les résultats sont les suivants :

Sulfocarbonate de monosulfure : beau précipité violet;

Sulfocarbonate de bisulfure : précipité jaune brun.

Ces précipités, dont la composition sera étudiée, sont solubles dans un excès de sulfocarbonate alcalin.

Dans beaucoup de cas, la teinte seule des solutions permet de distinguer les sulfocarbonates de monosulfure des sulfocarbonates de bisulfure, c'est ce que fait voir le petit tableau suivant :

|                          | Sulfocarbonate de monosulfure<br>( $MS, CS^2$ ) | Sulfocarbonate de bisulfure<br>( $MS^2, CS^2$ ) |
|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Solutions concentrées... | teinte jaune orange                             | teinte brun rouge.                              |
| Solutions étendues.....  | teinte orangée.                                 | teinte jaune.                                   |

**De quelques sulfocarbonates métalliques doubles;**

par M. A. MERMET.

Les sulfocarbonates alcalins donnent des cristaux si déliquescents qu'on ne peut ouvrir les flacons qui les renferment sans voir

(1) Note sur les sulfocarbonates, par M. A. Gélis. (*Comptes rendus* t. LXXXI, p. 282.)

l'humidité les altérer immédiatement ; dans de semblables conditions, leur détermination cristallographique devient presque impossible. J'ai pu obtenir des cristaux mieux définis et surtout plus maniables, en combinant les sulfocarbonates alcalins aux sulfocarbonates des métaux proprement dits. Les solutions salines à oxyde soluble dans l'ammoniaque, comme les solutions de nickel, de cobalt, de cuivre, de fer au minimum, de zinc, semblent bien se prêter à ces préparations ; jusqu'à présent, je n'ai pas réussi à isoler des cristaux de sulfocarbonate double de potassium et de nickel.

Pour faire cette préparation, on verse dans un sel de nickel, peu à peu et en agitant, la solution d'un sulfocarbonate alcalin dissous ; il se produit un précipité de sulfocarbonate de nickel. Si l'on ajoute un excès du réactif précipitant, le sulfocarbonate de nickel se dissout ; si maintenant on laisse reposer le liquide dans le vide sec, il abandonne après plusieurs jours des cristaux brillants, bien définis et assez maniables pour qu'on puisse faire leur étude cristallographique.

**Sur un composé de platine, d'étain et d'oxygène analogue au pourpre de Cassius ; par MM. B. DELACHANAL et A. HERMET.**

Il est dit dans les *Traité de l'analyse chimique* que « lorsqu'on mélange des solutions de bichlorure de platine et de protochlorure d'étain, il se développe une teinte brune, mais sans qu'il se forme de précipité. » Cette indication est exacte ; mais si on étend de beaucoup d'eau la solution mixte et qu'on la fasse bouillir, il se sépare un corps brun qui, étant lavé pendant longtemps à l'eau chaude, ne contient pas de chlore, mais seulement de l'oxygène, de l'étain et du platine.

Cette intéressante combinaison, qui rappelle le pourpre de Cassius, est comme lui un hydrate, et présente comme lui aussi une composition qui varie avec les conditions de la préparation. Nous avons pu l'obtenir non-seulement comme il vient d'être dit, mais encore en plaçant une lame d'étain dans une dissolution de bichlorure de platine ; la liqueur prend alors une teinte foncée, et un précipité se sépare ; il devient plus abondant si on étend de beaucoup d'eau et qu'on fasse bouillir. On sait qu'en se plaçant dans des conditions analogues, Pelletier a autrefois obtenu du pourpre de Cassius.

Le corps nouveau que nous signalons se dissout dans les flux vitreux et leur communique une teinte grisâtre; il perd de l'eau à 100°; si on le calcine et qu'on l'expose ensuite à l'air, il attire rapidement l'humidité (1); si la calcination est prolongée, il semble perdre de l'oxygène; examiné au microscope, il apparaît sous la forme de grains amorphes, translucides et jaunâtres. Les alcalis bouillants, l'eau régale l'attaquent; les carbonates alcalins à la température de fusion fournissent du stannate de potassium et du platine divisé; enfin, l'hydrogène le réduit complètement au rouge et le transforme en un alliage de platine et d'étain.

La composition varie avec le mode de préparation; aussi, on a trouvé en analysant un produit obtenu, d'une part, avec les solutions de bichlorure de platine et de protochlorure d'étain, et d'autre part, avec le bichlorure de platine et une lame d'étain, les nombres suivants :

| Produit préparé avec $\text{PtCl}_2 + \text{SnCl}$<br>(desséché à 160°) |        | Produit préparé avec $\text{PtCl}_2 + \text{Sn}$<br>(Dessèche à 160°) |        |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------|--------|
| Oxygène .....                                                           | 28,51  | Oxygène.....                                                          | 27,31  |
| Étain ..                                                                | 60,00  | Étain.....                                                            | 55,50  |
| Platine.....                                                            | 11,49  | Platine.....                                                          | 17,19  |
|                                                                         | 100,00 |                                                                       | 100,00 |

A la suite de cette communication, qui est plutôt une prise de date, nous nous proposons d'examiner si de semblables composés ne pourraient pas être obtenus avec les autres métaux de la série du platine.

**Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits. — Application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable; par M. LORIN.**

(Laboratoire de l'École centrale.)

1. Dans un mémoire présenté à la société chimique : *Nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré au moyen de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique proprement dit* (2), j'ai indiqué que la réaction réciproque de ces corps est générale, j'ai fait connaître les principaux phénomènes de cette réaction, et spécialement les expériences faites avec la

(1) Quelque chose d'analogue a lieu avec le pourpre de Cassius.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1875, t. II, p. 22.

glycérine. J'ai continué depuis cette étude, notamment avec la mannite et l'érythrite, et j'ai pu obtenir, comme conséquence et d'une manière directe, de l'acide formique cristallisable.

2. *Mannite*. — De tous les alcools polyatomiques ordinaires, la mannite doit être préférée pour la préparation de l'acide formique à 56 centièmes. En opérant, comme je l'ai indiqué dans le Bulletin (1), avec 400 grammes de mannite et l'acide oxalique ordinaire, j'ai eu 3<sup>re</sup> 960 d'acide formique à 49,4 centièmes, et contenant près de 2 kilogrammes d'acide formique vrai. Cet acide était d'une limpidité parfaite ; il n'a laissé, par distillation, qu'une très-petite quantité d'un résidu à peine coloré.

Quant à l'acide oxalique déshydraté, je l'ai fait agir sur 200 grammes de la monoformine brute de l'opération précédente, cet acide et la mannite se prêtant mal à une action directe, à moins de précautions toutes particulières. 4<sup>re</sup> 5 d'acide déshydraté, ajoutés par portions de 100 grammes, ont fourni 2<sup>re</sup> 160 d'acide formique contenant 1<sup>re</sup> 865 d'acide formique vrai, titre moyen 86,4. Ce titre devient 88,5 si l'on ne compte pas les premiers acides destinés à la saturation complète de la mannite. La distillation de cet acide a élevé son titre au delà de 90 pour les premières parties, les dernières parties titrant encore 83,2. Enfin, il n'est resté dans la cornue que 16 grammes d'un liquide jaune ambré, accusant encore 74,5, et qui, traité par l'eau, n'a fourni que 2 à 3 grammes d'une matière sirupeuse encore acide. Ces résultats établissent que la mannite, de même que la glycérine, donne d'une manière constante un acide formique très-concentré, mais en partant de préférence de sa monoformine brute. La propriété éthérifiante du résidu noirâtre, visqueux, fortement acide, et pesant près de 300 grammes, n'était pas épuisée. La perte réelle en acide formique a été très-faible.

Il n'est pas douteux que la dulcite, préférable même à la mannite, pour la préparation de l'acide formique à 56, ne donne des résultats analogues à ceux de la mannite. J'aurai, du reste, l'occasion de vérifier cette analogie.

3. *Érythrite*. — Essayés avec l'acide oxalique ordinaire, 41 grammes d'érythrite ont fini par donner de l'acide formique à 56.

En redistillant tout l'acide obtenu, on a eu 320 grammes au titre 46,4, et un résidu jaune ambré de 5 à 6 grammes titrant 74, et contenant une formine.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1873, t. II, p. 212.

Mais les résultats fournis par cet alcool polyatomique ont été inattendus avec l'acide oxalique déshydraté. En effet, opérant au bain-marie d'eau salée, en partant de 85 grammes d'érythrite et par des additions répétées, de 70 grammes d'abord, puis de 100 grammes, j'ai fait réagir 2<sup>k</sup>405 d'acide oxalique qui ont fourni 1,120 grammes d'acide formique aqueux, contenant 985 grammes d'acide formique vrai, d'où le titre moyen 87,95. En ne tenant pas compte des premiers acides, on a le titre moyen 90,4, et enfin, pour les dix derniers acides bruts, le titre moyen 96. La distillation de ces derniers acides a donné de l'acide dépassant 98. Voici le tableau des résultats de cette longue expérience :

| TITRE DE<br>L'ACIDE FORMIQUE<br>ÉLIMINÉ. | POIDS DE<br>L'ACIDE FORMIQUE<br>AQUEUX. | POIDS DE<br>L'ACIDE FORMIQUE<br>VRAI. | ACIDE<br>OXALIQUE<br>DÉSHYDRATÉ. |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 33,4                                     | 10                                      | 3,4                                   | 70                               |
| 45                                       | 24                                      | 10,8                                  | 70                               |
| 70,4                                     | 26                                      | 18,3                                  | 70                               |
| 73,2                                     | 22                                      | 16,1                                  | 70                               |
| 83                                       | 20                                      | 17,5                                  | 70                               |
| 83,6                                     | 20                                      | 17,1                                  | 70                               |
| 89,5                                     | 32                                      | 28,6                                  | 70                               |
| 86,2                                     | 25                                      | 21,6                                  | 70                               |
| 88,4                                     | 36                                      | 31,8                                  | 70                               |
| 91,7                                     | 14                                      | 12,8                                  | "                                |
| 91,8                                     | 30                                      | 27,5                                  | 70                               |
| 93,1                                     | 30                                      | 27,9                                  | 105                              |
| 97                                       | 35                                      | 33,9                                  | 100                              |
| 85,9                                     | 50                                      | 43                                    | 100                              |
| 93,7                                     | 30                                      | 28,1                                  | "                                |
| 37,5 (1)                                 | 67                                      | 23,4                                  | "                                |
| 92,7                                     | 22                                      | 20,4                                  | 100                              |
| 93,5                                     | 32                                      | 30,6                                  | "                                |
| "                                        | "                                       | "                                     | 100                              |
| "                                        | "                                       | "                                     | 100                              |
| 94,8                                     | 55                                      | 52,2                                  | 100                              |
| 95,6                                     | 38                                      | 36,3                                  | 100                              |
| 96,8                                     | 48                                      | 46,5                                  | 100                              |
| 96,3                                     | 44                                      | 42,4                                  | "                                |
| 97,7                                     | 57                                      | 55,6                                  | 100                              |
| 96                                       | 62                                      | 59,9                                  | 100                              |
| "                                        | "                                       | "                                     | 100                              |
| 96,2                                     | 70                                      | 67,4                                  | 100                              |
| "                                        | "                                       | "                                     | 100                              |
| 96,1                                     | 40                                      | 38,5                                  | 100                              |
| 95,6                                     | 42                                      | 40,2                                  | 100                              |
| 95,5                                     | 58                                      | 55,4                                  | 100                              |
| 95,1                                     | 70                                      | 66,6                                  | "                                |
|                                          | 1109                                    | 975,4                                 | 2405                             |

(1) Absorption.

Parmi les alcools polyatomiques qu'on a fait réagir jusqu'à présent sur l'acide oxalique déshydraté, l'érythrite est celui qui a donné, sans contredit, les résultats les plus nets. Le gaz produit, même à la fin, ne contenait encore que 4 à 5 % d'oxyde de carbone. Le résidu de la distillation de tous les acides formiques aqueux a été faible, 28 grammes, contenant encore 19 grammes d'acide formique. D'une manière constante, l'acide obtenu a été plus riche qu'avec les autres alcools polyatomiques, en sorte qu'il n'y a eu, dans chaque phase, qu'une proportion insignifiante d'acide formique décomposé. *La propriété éthérifiante du résidu de l'opération était bien loin d'être épuisée, comme l'indiquent les derniers nombres du tableau.*

4. *Acide formique cristallisable.* — On sait que cet acide pur et exempt d'eau peut se préparer en décomposant le formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré, *en chauffant doucement le formiate, pendant que le gaz passe sur ce sel* (Gerhardt, t. I, p. 227); on sait aussi que j'ai indiqué la substitution du formiate de cuivre au formiate de plomb, la décomposition du sel de cuivre déshydraté ayant lieu plus facilement par l'hydrogène sulfuré, et de plus l'emploi de l'acide oxalique déshydraté pour concentrer successivement l'acide formique, et l'amener à l'état cristallisable (1). Les expériences qui précèdent conduisent à un quatrième et nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable; et, en effet, le titre élevé, 98, de l'acide formique provenant de l'érythrite, m'a permis d'obtenir *directement* cet acide, par une distillation ménagée. C'est là un résultat digne d'être remarqué, et que ne pouvait faire prévoir l'hypothèse de la génération synthétique de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et de l'eau de l'acide oxalique, sous l'influence catalytique de la glycérine.

Je continue ces recherches à l'École centrale.

**Sur le mode de décomposition des corps explosifs comparé aux phénomènes de sursaturation; par MM. P. CHAMPION et H. PELLET.**

On désigne généralement sous le nom de composés explosifs, des combinaisons ou des mélanges qui, sous des influences diverses, donnent naissance à un volume de gaz dont la formation

(1) *Bulletin de la Société chimique* 1866, t. 1, p. 10.



rapide provoque une explosion plus ou moins énergique. Dans certains cas comme pour les poudres, dont la poudre noire est le type, l'explosion provient de combinaisons entre les éléments qui la composent, dans d'autres, comme cela a lieu pour des substances à composition définie, telles que les éthers des alcools mono- et polyatomique, les fulminates, les combinaisons de l'azote avec quelques métalloïdes, etc., l'explosion résulte de la séparation brusque des éléments.

Cette définition paraît limitée à un nombre restreint de phénomènes, et nous avons pensé que pour distinguer entre eux les corps, sous le rapport de leur rapide décomposition, la classification de stables et instables serait mieux appropriée à ce genre de phénomènes.

A ce point de vue, on désignerait sous le nom d'instables des corps ou des composés dans lesquels l'équilibre rompu en un point, et sous des influences déterminées, provoquerait la décomposition immédiate de toute la masse, et cela avec une vitesse et un dégagement de chaleur dépendant de la nature du corps et des influences auxquelles on le soumet. Un grand nombre de corps peuvent manifester leur changement d'état de différentes manières: soit par une décomposition rapide donnant lieu à une véritable détonation, soit par la séparation plus lente des éléments qui les composent.

La dynamite et le coton-poudre, dont la décomposition peut s'effectuer avec ignition, flamme ou explosion violente, présentent un exemple frappant de ces faits (1).

La dénomination que nous proposons pourrait d'ailleurs s'étendre aux modifications de l'état physique (2).

De là à comparer l'état d'équilibre instable des composés explosifs à celui des solutions sursaturées, ainsi que l'a fait M. Gernez,

(1) L'un de nous en effet a constaté que le coton-poudre tordu en fils d'un faible diamètre peut fuser à la manière de la dynamite.

(2) C'est ainsi que les larmes bataviques, dont on peut, dans cet ordre d'idées, rapprocher l'état d'instabilité de celui des composés explosifs, présentent des phénomènes analogues à ceux que nous venons de rappeler. Tandis qu'on peut déterminer le brisement rapide de toute la masse, suivi d'une légère explosion, en frottant légèrement les couches sensibles, mises à nu au moyen de la meule, d'un autre côté, ainsi que l'a démontré dernièrement M. de Luynes, on peut obtenir la désagrégation plus lente et sans explosion en attaquant progressivement la partie effilée au moyen de l'acide fluorhydrique.

il n'y a qu'un pas. Nous avons donc cherché à établir des rapprochements précis entre les phénomènes qui accompagnent les différents modes d'action des solutions sursaturées et des composés instables, parmi lesquels nous avons choisi la dynamite en raison de la facilité avec laquelle elle se prête à des décompositions d'ordre différent.

1° On peut considérer les solutions sursaturées comme des combinaisons instables d'eau et de sel hydraté dans lesquelles la dissociation s'effectue au contact d'un cristal de même sel, ou isomorphe (1).

Le cristal représente l'amorce explosive sous l'influence de laquelle s'effectue la décomposition rapide de la nitroglycérine. Nous croyons avoir démontré déjà que l'amorce doit posséder un mouvement vibratoire isochrone en quelque sorte avec celui du composé explosif sur lequel elle doit agir ainsi que l'avait pensé M. Abel.

En effet, tandis que quelques décigrammes de fulminate de mercure produisent l'explosion de la dynamite, l'iodure d'azote en quantité suffisante pour donner lieu à un effet mécanique équivalent est impuissant à déterminer l'explosion du même composé.

2° *Action de l'amorce.* — En présence d'une charge convenable de fulminate de mercure, la dynamite fait explosion en quantité quelconque et quelle que soit la forme du récipient.

Un poids suffisant de sulfate de soude, à la température ordinaire, détermine la cristallisation du sulfate sursaturé (même dans les cas de désensibilisation que nous examinerons plus loin).

(1) Nous rappellerons en passant que M. Gernez, dans une récente communication à l'Académie, a répondu victorieusement aux théories ingénieuses, mais dénuées de fondement, basées sur le noyalisme. Nous ajouterons à l'appui des faits indiqués par ce savant que l'on peut à volonté rendre telle ou telle huile noyalique pour les solutions sursaturées de sulfate de soude, par une exposition suffisante dans une atmosphère chargée de particules de ce sel; tant que le corps gras reste en couche épaisse à la surface du liquide, les cristaux de sulfate de soude qui se sont déposés à sa surface n'éprouvent aucun contact avec la couche sursaturée, mais vient-on à répandre une goutte de la même huile sur le liquide ou à l'écraser légèrement sur la surface de la solution, le contact a lieu et la cristallisation s'opère comme par l'introduction d'une baguette exposée à l'air.

D'ailleurs en élevant convenablement la température des corps gras, de manière à déshydrater le sulfate de soude qu'ils renferment, on les soustrait à cette influence supposée.

(Note des auteurs.)

Le diamètre des tubes qui contiennent le sulfate de soude ainsi que la forme des récipients sont sans influence sur la vitesse de cristallisation (1).

Une solution renfermée dans un tube plusieurs fois coudé et ayant une longueur de 48<sup>cm</sup> a cristallisé dans le même temps qu'une semblable solution placée dans un tube droit de même longueur.

2 bis. Si l'amorce est insuffisante, la dynamite ne subit qu'une décomposition partielle et peut s'enflammer dans certains cas.

De son côté, le sulfate de soude sursaturé présente des cristallisations différentes suivant le mode d'action de l'amorce. Les solutions sursaturées cristallisant sous l'influence de particules de sulfate de soude contenu dans l'air fournissent de longs cristaux aiguillés. Si, au contraire, on introduit dans la solution des cristaux volumineux de sulfate de soude, on obtient une cristallisation confuse et les cristaux paraissent en partie brisés (2).

| On a ajouté<br>à 50 <sup>cc</sup> de solution sursaturée<br>de sulfate de soude.                       | La cristallisation<br>provoquée par les<br>poussières atmosphé-<br>riques s'est effectuée<br>en : |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eau, 2 gr. ....                                                                                        | 37 secondes.                                                                                      |
| Glycérine, 2 gr. ....                                                                                  | 41                                                                                                |
| Chlorure de sodium, 2 gr. ....                                                                         | 40                                                                                                |
| Azotate de potasse, 2 gr. ....                                                                         | 51                                                                                                |
| Carbonate de soude, 2 gr. ....                                                                         | 62                                                                                                |
| Sulfate d'ammoniaque, 2 gr. ....                                                                       | 64                                                                                                |
| Une autre solution composée de :                                                                       |                                                                                                   |
| Eau 72 gr. Sulfate de soude, 46 gr. ....                                                               | 114                                                                                               |
| La même solution ci-dessus saturée de carbonate<br>de soude .....                                      | 900                                                                                               |
| 25 cent. d'une solut. sursaturée de sulfate de soude.,<br>12 <sup>cc</sup> ,5 de glycérine à 28°. .... | 360                                                                                               |
| La glycérine remplacée par une clairce de sucre,<br>eau 50, sucre 100 .....                            | 177                                                                                               |
| 3° L'addition à la nitroglycérine d'un corps inerte en excès                                           |                                                                                                   |

(1) Nos expériences sur les solutions sursaturées ont été faites à l'aide de tubes bouchés, de 22 centim. de haut sur 2<sup>e</sup>,2 de diamètre. La solution était composée de 2 p. de sulfate de soude et 1 p. d'eau.

(2) Si on introduit dans un ballon d'une capacité de plusieurs litres et rempli de solution sursaturée de sulfate de soude avec une baguette de verre exposée quelques instants à l'air et recouverte par suite de poussière de sulfate, ou si on emploie comme amorce une pincée de cristaux, et cela dans les mêmes conditions de température, on peut s'assurer que le temps pendant lequel s'effectue la cristallisation de toute la masse est notablement différent.

(silice, etc.) modifie complètement sa sensibilité, et la transforme en un composé qui résiste à des chocs même énergiques. On obtient un résultat correspondant avec les solutions sursaturées.

On peut d'ailleurs reproduire une partie de ces phénomènes par des additions successives d'eau distillée.

La solution qui renferme la glycérine donne lieu à la formation de cristaux invisibles, déjà signalés dans d'autres cas par quelques observateurs.

Si à 25 cc. d'une solution de sulfate sursaturée on ajoute 12cc 5 d'une solution de nitrate de potasse saturée à froid, on peut impunément laisser le mélange exposé aux poussières atmosphériques. La cristallisation ne peut être provoquée que par l'introduction directe de sulfate de soude en cristaux d'une grosseur appréciable.

L'addition des corps étrangers agit donc d'une façon analogue sur la nitroglycérine et sur les solutions sursaturées, ce qui résulte de l'écartement des molécules et de la difficulté qu'éprouve chacune d'elles à subir l'influence de la molécule voisine.

4° Quant à l'action de la température en raison de la nature même des phénomènes entre lesquels nous cherchons à établir des rapprochements, ainsi que des résultats auxquels elle donne naissance, on comprendra que cette action doit être inverse dans les deux cas pour pouvoir donner lieu à des phénomènes comparables.

À de basses températures, en effet, la facilité explosive de la dynamite et des composés explosifs en général décroît notablement, tandis que dans les mêmes conditions l'instabilité des solutions sursaturées augmente rapidement.

Une charge de 0<sup>sr</sup>. 2 de fulminate est sans action sur la dynamite à 75 % congelée.

Une solution sursaturée de sulfate de soude, placée dans un tube, a cristallisé en 39" à la température de + 15°, tandis qu'à + 8° la cristallisation totale s'est effectuée en 19" pour une même hauteur de liquide.

Une semblable inversion dans les résultats se produit encore dans le cas où on introduit dans la solution sursaturée un corps vulnérable et si, réciproquement, on remplace la silice, qui sert l'absorbant à la nitroglycérine, par un dissolvant quelconque. L'esprit de bois ajouté à la nitroglycérine dans la proportion de 1/4 à 1/2 ne lui permet plus de faire explosion (mais dans ce cas

la nature même du corps explosif est profondément modifiée) (1).

D'un autre côté, la présence d'une quantité suffisante d'un absorbant tel que la silice s'oppose à la sursaturation.

Si on place dans une conserve remplie de sulfate de soude sursaturé un tube en verre contenant la même solution et muni, à l'extrémité plongeant dans le liquide, d'un diaphragme en baudruche, la cristallisation provoquée artificiellement dans l'un des récipients s'étend jusqu'aux parties externes de la membrane et détermine après quelques secondes d'arrêt la cristallisation de la deuxième partie.

Dans les expériences sur la dynamite, que nous venons de rap-  
peler, on pourrait substituer à la nitroglycérine telle combinaison  
analogue (nitroglycol, nitroérythrite, etc.,) possédant les mêmes  
propriétés.

La série des faits qui précèdent, et qu'on pourrait multiplier,  
nous paraît suffisante pour établir une relation directe entre les  
phénomènes de la sursaturation et ceux que présentent les corps  
explosifs lorsqu'on les place dans des conditions comparables  
d'expérimentation.

**Note sur l'emploi de la liqueur de Fehling ;**  
par **MM. P. CHAMPION et H. PELLET.**

Dans une note insérée aux comptes rendus de l'Académie (2)  
nous avons indiqué plusieurs cas de décomposition de la liqueur  
de Fehling (formule de Ch. Violette).

De récents essais nous ont montré que le titre de cette liqueur,  
qui à l'état normal ne change pas lorsqu'on emploie directement  
la solution de glucose, subit cependant une certaine modification  
qui paraît être proportionnelle au temps de conservation, lorsqu'on  
titre avec le protochlorure d'étain, après l'action du glucose  
(procédé de M. Weil).

C'est ainsi qu'une liqueur correspondant à 0<sup>gr</sup>,05 de sucre pour  
10<sup>cc</sup> ne titrait plus après 2 mois que 0<sup>gr</sup>,046

|   |   |       |
|---|---|-------|
| 4 | — | 0 043 |
| 7 | — | 0 040 |

(1) Nous croyons devoir rappeler que M. Ch. Girard a fait connaître récem-  
ment cette influence singulière qu'exerce l'alcool méthylique sur les pro-  
priétés explosibles du nitrate de méthyle. (*Bull. Soc. chim.*, t. xxiii, p. 98.)

(Note de la Rédaction.)

(2) *Comptes rendus et Moniteur scientifique*, 1875.

Le même fait a été constaté par M. Barbet.

De là résulte la nécessité de déterminer fréquemment le titre de la liqueur de Fehling, lorsqu'on fait usage du procédé de M. Weil.

La liqueur carbonatée de M. Possoz, est exempte de cette altération.

Dans la modification apportée par l'un de nous au procédé de M. Weil, pour l'appliquer au dosage du glucose en présence du sucre, concurremment avec la liqueur de Possoz, après avoir maintenu au bain-marie la liqueur bleue additionnée de la solution de glucose, on recueille sur un filtre l'oxydure de cuivre, on le lave et on le redissout dans l'acide chlorhydrique bouillant (acide 1 vol., eau distillée 1 vol.), à l'aide d'une pissette (1) et on traite par le chlorate de potasse pour transformer le cuivre en bichlorure. Ce procédé demande un certain temps d'ébullition pour chasser l'excès de chlore provenant de la décomposition du chlorate de potasse : on doit ensuite vérifier sa complète disparition, en condensant la vapeur en présence du sulfate d'indigo. On peut faciliter ce procédé en substituant le permanganate au chlorate de potasse. Après l'addition d'un excès d'acide (25<sup>cc</sup>) à la solution de protochlorure de cuivre, on porte à l'ébullition et on introduit dans le ballon, 5<sup>cc</sup> environ, d'une solution à 6 ou 7 % de permanganate (2). La liqueur acquiert une couleur brunâtre, puis verte, après quelques minutes d'ébullition ; on titre ensuite comme à l'ordinaire par le protochlorure d'étain. Le chlorure de manganèse est sans action sur le protochlorure et ne donne lieu à aucune coloration appréciable.

On peut employer de la même manière le permanganate pour oxyder le fer, dans le dosage de ce métal, à l'aide du chlorure d'étain. Réciproquement, on peut aussi se servir du protochlorure d'étain, pour désoxyder à chaud les solutions ferriques ; on évite ainsi les erreurs qui peuvent résulter de l'action de l'hydrogène qui reste dissous dans la liqueur, après réduction par le zinc.

(1) Pendant ce traitement, une certaine quantité de cuivre passe à l'état de bichlorure par l'action de l'air.

(2) Cette proportion est suffisante pour transformer 0,81 de cuivre. Dans le cas où la quantité de cuivre précipité serait plus élevée, on prolongerait l'ébullition (5 minutes), pour chasser les petites quantités de chlore que peut encore contenir la liqueur.

**Note sur les sulfures et phosphures de cuivre :**  
par **MM. CHAMPION et H. PELLET.**

*Bisulfure de cuivre.*  $\text{Cu S}$ . — 1° On l'obtient en laissant pendant plusieurs semaines de la tournure de cuivre en contact avec une solution de soufre sans le sulfure de carbone. Il est utile d'écraser fréquemment la tournure, à l'aide d'une baguette de verre, pour détacher le sulfure formé et renouveler les surfaces. On active la sulfuration en employant du cuivre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène. On enlève l'excès de soufre par du sulfure de carbone.

2° On ajoute un excès de solution de pentasulfure de potassium (foie de soufre) dans une solution étendue de sulfate de cuivre, on obtient ainsi un précipité noir, qui lavé et séché renferme 5 équivalents de soufre : traité par le sulfure de carbone, il fournit du bisulfure de cuivre.

*Protophosphure de cuivre.*  $\text{Cu}^3 \text{ Ph}$ . — La combinaison du cuivre et du phosphore, qu'on trouve dans le commerce sous le nom de protophosphure et qui est indiquée dans l'ouvrage de Berzelius, renferme 20 % de son poids de phosphore, au lieu de 32,8 correspondant au protophosphure.

Le protophosphure du commerce s'obtient en chauffant le phosphore en présence du cuivre métallique, et en fondant le phosphure pour chasser l'excès de phosphore et rendre la masse homogène ; Berzelius ajoute, de plus, que ce phosphure, maintenu quelques heures à l'état de fusion sous une couche de verre fondu, ne contient plus que 7 % de phosphore ; on pouvait donc supposer que le phosphure une fois formé se décompose sous l'influence d'une température élevée.

Nous sommes arrivés à préparer le corps par le procédé suivant : on additionne le phosphure du commerce (à 20 % de phosphore), d'un excès de phosphore rouge neutre et l'on mélange intimement : on introduit ensuite le tout dans un creuset qu'on maintient au rouge sombre jusqu'à disparition de la plus grande partie du phosphore en excès. En déterminant à l'avance l'augmentation de poids qui doit résulter de la nouvelle combinaison du phosphore, on peut arrêter l'opération au moment voulu. Si le phosphure ainsi obtenu renferme encore une petite quantité de phosphore en excès, on l'en débarrasse facilement en le chauffant au rouge très-sombre en présence d'un courant d'hydrogène.

La température doit être soigneusement ménagée pendant cette dernière partie de l'opération ; on obtient ainsi une poudre gris noir, dont la couleur fonce à la longue, et qui correspond exactement à la formule  $\text{Cu}^2\text{Ph}$ . Si on dépasse la température voulue, une partie du phosphore se volatilise.

D'après nos recherches (1), ce phosphore ferait partie de la poudre employée par M. Abel pour la préparation des amorces d'induction.

**Note sur la décomposition de l'iodure et du chlorure d'azote ;**  
par MM. CHAMPION et H. PELLET (2).

**IODURE D'AZOTE.** — Le chlore et le brome déplacent l'iode de ses combinaisons ; il y avait donc lieu de supposer que l'iodure d'azote serait décomposé par ces deux métalloïdes. Cette décomposition s'effectue avec explosion lorsqu'on fait intervenir un excès de chlore ou de brome. C'est ainsi qu'en disposant l'iodure d'azote près de l'extrémité d'un tube à dégagement de chlore, l'explosion a lieu après quelques secondes. Il en est de même lorsqu'on place à une petite distance de l'iodure d'azote une baguette de verre imprégnée de brome.

D'après nos essais, l'iodure détone à la température de  $48^\circ$  si l'action de la chaleur est progressive.

La composition de l'iodure d'azote a été déterminée par plusieurs auteurs qui sont arrivés à des résultats différents : aussi M. Abel, dans l'étude de la transmission de la détonation à distance à l'aide de tubes (2), a-t-il cru devoir laisser de côté ce corps explosif en raison de sa composition inconstante. Nous ferons remarquer cependant qu'en préparant l'iodure comme nous l'avons indiqué, on obtient un composé dont le mode d'action présente une régularité complète. (Iode 1 gramme, ammoniaque 10 cc, agiter. Laisser en contact pendant 10 minutes, filtrer, et laver à deux reprises avec 10 cc. d'ammoniaque et ensuite avec de l'eau.)

Lorsqu'on doit manier l'iodure d'azote, on le place sur du papier collé à la gélatine et on le recouvre, à l'état humide, avec un fragment de boudruche gommée. Par la dessiccation, la boudruche se contracte en emprisonnant étroitement l'iodure. Dans cet état

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1875.

(2) *Comptes rendus de l'Académie*, 27 avril 1874, p. 1223.



sa sensibilité, au choc, est considérablement diminuée; néanmoins, la baudruche faisant l'office d'une membrane tendue, ne paraît pas modifier la sensibilité à l'action des vibrations.

**CHLORURE D'AZOTE.** — On sait qu'on détermine la décomposition brusque du chlorure d'azote en le mettant en contact avec une goutte d'essence de térébenthine, tandis que d'autres huiles essentielles sont sans action ou n'agissent que lentement. Ce fait nous paraît devoir être attribué à l'affinité de la térébenthine pour le chlore et à la facilité avec laquelle cette huile essentielle cède son hydrogène sous diverses influences.

En présence d'une quantité suffisante d'essence, une partie de chlorure se décompose brusquement en jouant le rôle d'amorce vis-à-vis de la masse liquide.

Dans le cas contraire, la décomposition a lieu lentement, de proche en proche, comme avec les corps moins avides de chlore.

On sait aussi que la térébenthine saturée de chlore ne décompose pas le chlorure d'azote, ce qui confirme le mode d'action que nous venons d'indiquer.

La décomposition brusque ou lente de l'iodure et du chlorure d'azote, suivant qu'on fait intervenir des quantités différentes d'un corps capable de les décomposer, établit une certaine analogie entre ces substances et la nitroglycérine, le coton-poudre, etc.

**Acide nitrocitrique ; par MM. P. CHAMPION et H. PELLET.**

On dessèche l'acide citrique jusqu'à élimination d'une molécule d'eau, et on l'introduit par fractions dans le mélange nitrosulfurique (acide azotique fumant et incolore 1 p., acide sulfurique pur à 66°, 2 p.). L'acide citrique se dissout et la température s'élève légèrement; lorsque la liqueur est concentrée, l'acide nitrocitrique cristallise partiellement après quelques jours de contact. On verse le mélange dans un excès d'eau, en évitant l'élévation de la température, et on ajoute du carbonate de baryte précipité, jusqu'à saturation de tout l'acide sulfurique. Si on sature rapidement, le liquide s'échauffe et il se dégage du bioxyde d'azote. On sépare par filtration le sulfate de baryte et on sature la liqueur à l'aide du carbonate de potasse ou de soude. On ajoute un excès d'acétate tribasique de plomb, qui fournit un précipité de nitrocitrate de plomb, qu'on lave et qu'on traite pendant plusieurs

jours par un courant de gaz sulfhydrique. On filtre et on évapore au bain-marie. Si on pousse trop loin l'évaporation, même à la température ordinaire, sous la machine pneumatique, l'acide se décompose en partie.

On peut encore saturer par la baryte la liqueur séparée de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un précipité de nitrocitrate et d'azotate de baryte, si la liqueur est concentrée. On enlève ce dernier sel par une série de lavages ; le nitrocitrate de baryte mis en suspension dans l'eau, est ensuite décomposé par la quantité nécessaire d'acide sulfurique.

On prépare les nitrocitrates de soude et de potasse à l'état cristallisé en saturant exactement l'acide par la soude ou la potasse, et en abandonnant dans le vide la solution concentrée au bain-marie.

L'acide nitrocitrique, traité par une solution de baryte caustique, fournit un précipité insoluble de nitrocitrate de baryte, lorsque la plus grande partie de l'acide est saturée.

L'acide nitrocitrique est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool en toute proportion. Traité par l'alcool anhydre et l'acide chlorhydrique gazeux, il paraît donner naissance à l'éther correspondant.

| Composition du nitrocitrate de plomb. |       | Nitrocitrate de baryte. |
|---------------------------------------|-------|-------------------------|
| C                                     | 13,23 | 16,38                   |
| H                                     | 0,73  | 0,91                    |
| O                                     | 26,44 | 32,76                   |
| Az                                    | 2,57  | 3,19                    |
| Pb                                    | 57,07 | Ba 46,76                |

D'où  $C^{12}H^4(AzO^4)O^{14}3Pb$ .

D'où  $C^{12}H^4(AzO^4)O^{14}3Ba$ .

D'où la formule de l'acide nitrocritique :  $C^{12}H^7(AzO^4)O^{14}3Ba$ .

*Acide nitrostéarique.* — On introduit l'acide stéarique, réduit en poudre fine, dans un grand excès du mélange nitro-sulfurique : il est utile de refroidir le liquide qui peut s'échauffer après quelques minutes de contact et donner lieu à des vapeurs abondantes d'acide hypoazotique. On agite fréquemment le mélange. Après 12 heures environ, on verse le tout dans l'eau et on lave à l'eau froide, sur un filtre, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre. On obtient ainsi une poudre légèrement jaunâtre qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool. L'acide ainsi préparé correspondrait à la formule  $C^{36}H^{35}O^4(AzO^4)$

(1) Équivalents.

**Notices diverses; par M. Eug. DURRWELL.**

**I. ACTION DE LA LUMIÈRE SUR UN MÉLANGE D'IODURE DE POTASSIUM ET DE SUCRE DISSOUS DANS L'EAU.** — La lumière agit sur une dissolution d'iodure de potassium et de sucre. Une pareille dissolution, conservée dans un flacon blanc, ne tarde pas à jaunir. En préparant dans l'obscurité des papiers amidonnés et trempés dans cette dissolution, exposant ces papiers à la lumière sous un cliché photographique négatif, on obtient un positif. Il suffit de laver l'épreuve à grande eau pour arrêter l'action des rayons solaires et la faire virer. Ce moyen d'obtenir des positifs n'est évidemment pas pratique.

**II. PRÉPARATION DE LA DINITRONAPHTALINE.** — La dinitronaphtaline préparée par l'ébullition de la naphtaline avec de l'acide nitrique fumant, contient toujours beaucoup de mononitronaphtaline qu'il faut éliminer au moyen de l'alcool.

Si l'on distille de l'acide nitrique fumant sur un mélange de naphtaline et de verre concassé, la réaction est complète. Le mélange est placé au-dessus du ballon contenant l'acide nitrique, de façon à fonctionner comme cohobateur. Toutes les vapeurs rutillantes sont ainsi absorbées.

**III. OBSERVATION SUR LES TABACS.** — Le fait suivant peut avoir son utilité pratique, si toutefois il n'est pas encore connu dans les manufactures.

Les meilleurs tabacs ont les cendres blanches, dit-on; tous les tabacs qui ont les cendres blanches sont riches en sels de soude et de potasse. Pendant leur combustion, ces sels se boursouflent, cassent les fibres et rendent la combustion complète et, par conséquent, les cendres deviennent blanches.

**IV. SUR L'ALFA.** — Cette graminée, qui occupe des milliers d'hectares sur les hauts plateaux de l'Algérie, prend de plus en plus d'importance.

L'Angleterre s'en sert depuis quelques années comme matière textile et les déchets servent à faire du papier. En Espagne, il s'est établi plusieurs fabriques de tissus et de papier d'alfa. Les procédés de blanchiment employés en Espagne sont très-primitifs, ils consistent à exposer l'alfa au soleil ou à le laver dans des bains alcalins.

Un bon moyen de traiter cette matière textile est le suivant :

1° Rouissage ; 2° Passage au lait de chaux ; 3° Lavage ; 4° Ré-

duction à l'état d'étope entre des rouleaux cannelés; 5° Blanchiment au chlorure de soude.

J'espère pouvoir sous peu communiquer à la Société des échantillons d'étope, fils, tissus et papier d'alfa, ainsi que la matière brute.

**Note sur la dichloréthylamine; par M. J. TSCHERNIAK.**

Ayant depuis longtemps l'intention d'étudier la constitution de la dichloréthylamine, j'ai cherché avant tout une méthode permettant d'en préparer facilement une quantité notable, et il me semble que je suis enfin parvenu à la trouver.

J'ai distillé le chlorhydrate d'éthylamine avec du chlorure de chaux et j'ai obtenu en abondance d'une huile très-fluide qui a passé entièrement à la distillation entre 75 et 95° (1), ce qui démontre l'absence de la chloropicrine qui aurait pu se former dans ces circonstances, mais qui ne bout qu'à 112°.

Je ne publie cette courte note que pour me réserver le droit de travailler sur les produits de cette réaction, étendue aux autres amines en général, et je me propose de tenter toutes les réactions nécessaires pour élucider la question de la structure de ces corps intéressants.

J'espère notamment obtenir des alcools chlorés par l'action de l'acide nitreux sur ces dérivés, si le groupe  $AzH^2$  est intact dans ces combinaisons; en d'autres termes, si la substitution du chlore a lieu dans le groupe alcoolique. Dans le cas contraire, l'action de l'oxyde d'argent me permettra peut-être de passer aux corps nitrosés.

**Correspondance de Saint-Petersbourg. — 1<sup>er</sup> septembre 1875.**  
par M. W. LOUGUININE.

Le cinquième fascicule du *Journal de la Société chimique russe* contient le compte rendu de la séance du 3/15 avril.

M. ZININE annonce qu'en chauffant l'oxylépidène  $C^{28}H^{30}O^2$  avec de l'alcool et de la soude caustique, on le transforme en son isomère l'oxylépidène octaédrique: à la réduction, ce dernier donne du lépidène et un corps  $C^{28}H^{22}O^2$ , obtenu également par la réduction de l'oxylépidène en aiguilles, quand la réduction se fait par l'amalgame de sodium. A l'oxydation, l'oxylépidène octaédrique

(1) Probablement un mélange de mono- et de dichloréthylamine.

se transforme en une combinaison  $C^{28}H^{20}O^3$  isomérique avec le bioxylépide. Le bichloroxylépide surchauffé donne, de même que l'oxylépide, deux isomères, dont l'un fournit l'acide bichloroxylépide  $C^{28}H^{20}Cl^2O^3$  qui, par la chaleur, se transforme de nouveau en bichloroxylépide. Le second des isomères correspond à l'oxylépide octaédrique, et peut également être obtenu par l'action de la soude caustique et de l'alcool. Surchauffé, il se transforme dans l'isomère précédent; à la réduction, il fournit  $C^{28}H^{18}Cl^2O$  et  $C^{28}H^{20}Cl^2O^2$ .

MM. BEILSTEIN et KOURBATOFF annoncent que le  $m$   $C^6H^3Cl(AzO^2)^2$  donne  $C^6H^3Cl(AzO^2)H^2Az$ , sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à  $124^\circ-125^\circ$ . Par l'action de l'acide azoteux, on en obtient de la parachloronitrobenzine, et par réduction le corps  $C^6H^3Cl(AzH^2)^2$  fusible à  $72^\circ$ . En réduisant  $C^6H^3Cl^2(AzO^2)$  fusible à  $33^\circ$ , on obtient de la dichloraniline ordinaire (fondant à  $63^\circ$ ), donnant une combinaison acétylique (fondant à  $142^\circ$ ). L'ortho-chloracétanilide (p. fusion  $87^\circ$ ), à la nitration, donne  $C^6H^3Cl(AzO^2)AzH^2$  fusible à  $117^\circ-118^\circ$ ; par l'action de l'acide azoteux, elle donne également de la parachloronitrobenzine. Le dichlorophénol (fondant à  $42^\circ-43^\circ$ , distillant à  $213^\circ-214^\circ$ ), par l'action du perchlorure de phosphore, donne de la trichlorobenzine ordinaire. La dichloronitrobenzine obtenue par l'orthodichlorobenzine donne  $C^6H^3Cl^2(AzH^2)$  fondant à  $71^\circ,5$  et distillant à  $272^\circ$ .

M. MENDELEEFF indique de la part de M. SETSCHENOFF les résultats principaux de ses expériences sur l'absorption de  $CO^2$  par des dissolutions salines; — nous y reviendrons dans notre correspondance.

M. WLADOWSKI communique le résultat de ses recherches sur l'application de l'acide sulfureux à la fabrication d'eau-de-vie de grain; l'opinion que ce gaz contribue à la désagrégation des grains d'amidon et rend plus rapide sa transformation en glucose n'est pas confirmée par l'auteur; de plus, il affirme que l'acide sulfureux rend les déterminations à l'alcoomètre centésimal peu exactes.

M. ALEXEEFF communique des expériences sur la solubilité de l'alcool amylique dans l'eau à diverses températures.

M. WROBLEWSKY communique le fait suivant pour servir à l'étude de la constitution des dérivés de la benzine. Il est parti de la métabromoparatoluidine, qu'il a nitrée et transformée en bromonitrotoluène; par la réduction de ce dernier en bromométatoluidine et par l'élimination du brome, l'auteur a obtenu de la métatolui-

dine. Cette métatoluidine a été transformée en métabromotoluène ; de cette manière, il a prouvé l'identité des bromotoluènes de la structure 1 : 3 et 1 : 5.

M. *Menschoutkine* fait connaître de la part de M. *Barsilofsky* un nouvel azo-dérivé du toluène. Lors de l'oxydation de la paratoluidine par le permanganate de potasse, il se forme de l'azotoluène ordinaire fondant à 144° et un autre corps cristallisant dans la benzine en cristaux rouges, qui ont également la constitution de l'azotoluène. L'action du sulfhydrate d'ammoniaque les transforme en hydrazotoluène.

Le même de la part de M. *Schthoutzky*, communique un travail sur des azo-combinaisons obtenues en partant du dinitro- et de l'isodinitrophényle. La première fond à 233° ; la seconde à 93°.

Le même annonce, de la part de M. *Remy*, que dans l'action du cyanure de potassium sur l'hydrate de bromal, il se forme de l'acide dibromacétique ; réaction analogue à celle du cyanure de potassium sur l'hydrate de chloral.

Le cinquième fascicule contient en outre les mémoires suivants :

SUR LES ACIDES BROMOXYBUTYRIQUE ET DIOXYBUTYRIQUE, par MM. *W. Petrieff* et *Eguis*. — En faisant réagir la baryte caustique sur l'acide dibromobutyrique, les auteurs ont obtenu de l'acide bromoxybutyrique, et en traitant ce dernier à plusieurs reprises par de l'oxyde d'argent, ils sont parvenus à en éliminer le brome et à le transformer en acide dioxybutyrique, qui se présente sous forme d'une huile épaisse ; dans cette réaction il se produit une oxydation de l'acide bromoxybutyrique qui est partiellement transformé en acide oxalique.

Un mémoire détaillé de M. *Zinine* sur quelques dérivés de l'oxylépidène dont nous avons déjà donné un court extrait dans cette correspondance.

Un mémoire de M. *Wladowsky* sur les applications de l'acide sulfureux à la fabrication des alcools de grain ; son contenu a également été cité.

SUR UN NOUVEAU CAMPHRE OBTENU AVEC LES FLEURS DU LEDUM PALUSTRE, par M. *Trapp* ; il en a été parlé dans la correspondance précédente.

SUR L'ABSORPTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE PAR DES DISSOLUTIONS SALINES, par M. *Setschenoff*. — L'auteur divise les dissolutions en deux types distincts, celles qui sont indifférentes à l'égard de CO<sup>2</sup> et celles qui peuvent se combiner chimiquement à ce corps.

Le type du premier est fourni par le chlorure de sodium, celui du second par le carbonate de sodium. Le coefficient d'absorption de  $\text{CO}^2$  dans la solution du premier type diminue avec la concentration et suit la loi de Dalton. Dans le second type, au contraire, le coefficient augmente avec la concentration et dévie de la loi Dalton, en ce sens que l'absorption croît plus lentement que la pression. A température et pression égales, en prenant les degrés de concentration pour abscisses et les quantités de gaz absorbé pour ordonnées, les deux types fournissent des courbes différentes, descendantes vers l'axe des abscisses pour le premier, et ascendantes pour le second. Les dissolutions ne se rangent que dans ces deux types seulement, et en étudiant les courbes correspondant à différents sels de soude, l'auteur les range d'après l'ordre suivant :

Carbonate de soude neutre ;  
 Borate de soude ;  
 Phosphate de soude neutre,  $\text{PNa}^2\text{HO}^4$  ;  
 Acétate de soude ;  
 Citrate de soude ;  
 Oxalate de soude.

Cette dernière solution présente un degré de transition du premier type de courbes au second, l'absorption ne dépendant plus pour lui des degrés de concentration. L'auteur croit que ces sels sont disposés dans cet ordre, suivant le degré de leur décomposition par  $\text{CO}^2$ .

L'auteur a pu confirmer le fait de cette décomposition, pour le phosphate disodique et pour l'acétate de sodium. L'auteur résume de la manière suivante les considérations théoriques auxquelles il est conduit :

1) La courbe exprimant l'absorption de  $\text{CO}^2$  dans toute solution saline, par combinaison chimique, est la résultante de deux courbes, dont l'une exprime la marche de l'absorption chimique de  $\text{CO}^2$ , et l'autre l'absorption suivant la loi de Dalton.

2) Dans tous les cas où, quelle que soit la concentration de la solution,  $\text{CO}^2$  est absorbé avec formation de bicarbonates, la courbe de l'absorption chimique aura la forme d'une ligne droite ascendante.

3) Dans les cas où, avec l'augmentation de la concentration, les quantités de gaz absorbé s'éloignent de cette limite, la courbe de

l'absorption chimique doit avoir son côté convexe tourné à l'opposé de l'axe des abscisses.

4) La courbe d'absorption doit, au contraire, pour les substances indifférentes à  $\text{CO}^2$ , s'abaisser plus ou moins vers l'axe des abscisses.

5) La courbe d'absorption résultante doit avoir une inclinaison d'autant moins accentuée que l'absorption chimique (toutes autres conditions égales), croît plus lentement, ou que la courbe d'absorption, suivant la loi Dalton, s'abaisse plus rapidement.

6) La courbe résultante se transforme en ligne droite horizontale chaque fois que l'augmentation des ordonnées d'une des deux courbes composantes est exactement balancée par leur diminution pour l'autre courbe, naturellement pour les mêmes abscisses.

7) Enfin, la forme de la courbe résultante, qui s'abaisse vers l'axe des abscisses, indique, ou qu'il n'y a pas d'absorption chimique, ou bien que l'absorption chimique croît moins vite que ne décroît l'absorption (suivant la loi Dalton). — Ces conclusions n'ont de valeur que pour les sels de soude étudiés par l'auteur.

Dans cette analyse nous n'avons pu donner qu'un aperçu des parties les plus marquantes de ce remarquable travail de notre éminent physiologiste. Nous relèverons seulement ce fait, qu'il relie l'absorption chimique de  $\text{CO}^2$ , par des dissolutions salines, à leur décomposition par ce corps.

ALCOOLS AMYLIQUES OBTENUS PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'AMYLÈNE, par M. *Ossipoff*. — Nous avons cité ce travail dans notre correspondance précédente.

NOUVEL AZO-DÉRIVÉ DU TOLUÈNE; par M. *Barsilofsky*. Ce travail est cité dans cette correspondance.

SUR TROIS NOUVELLES PINACOLINES; par M. *Wyschnegradsky*, également cité.

#### Correspondance de St-Petersbourg. — 10 septembre 1875.

Le sixième fascicule du *Journal de la Société chimique russe* renferme le compte rendu de la séance du 1/13 mai 1875.

M. N. MENSCHOUTKINE fait part de ses recherches sur les sels de l'acide dialurique. Les sels d'ammonium  $\text{C}^4\text{H}^3(\text{AzH}^4)\text{Az}^2\text{O}^4$ , et de potassium  $\text{C}^4\text{H}^3\text{K}\text{Az}^2\text{O}^4$  et autres sont décomposés lors de leur dissolution dans l'eau. Leurs dissolutions fournissent une



nouvelle série de sels dont la composition s'exprime par  $C^7H^8K^2Az^4O^{10}$ ,  $C^7H^8Na^2Az^4O^{10}$ ,  $C^7H^8BaAz^4O^{10}$ . En faisant recristalliser les sels d'ammonium et de potassium d'une solution alcaline, on obtient les sels de la première série. Ces recherches se continuent.

M. A. POTYLYTZINE communique une note sur le déplacement mutuel des haloïdes. Il a fait agir le brome sur les chlorures de plomb, de baryum, de strontium et de calcium. Deux tubes contenant les substances étaient chauffés simultanément à la même température. A chaque température et à chaque masse de brome correspond une limite déterminée de déplacement de Cl par Br. En faisant réagir sur une molécule de  $BaCl^2$ , 1, 4, 9, 16 molécules de Br, on déplace des quantités de Cl formant 9,8; 21,24; 29,0; 39,0 % de la quantité totale de Cl. Le rapport entre le brome employé et le chlore déplacé peut être exprimé par une courbe. Les mêmes phénomènes ont été observés pour  $PbCl^2$ ,  $SrCl^2$ ,  $CaCl^2$ . La valeur de la limite de déplacement est différente pour tous ces corps. Pour  $PbCl^2$  à peu près 15 % pour  $BaCl^2$ , 9,8 %; pour  $SnCl^2$ , 6,5 %; pour  $CaCl^2$ , 3,6 % (pour une molécule  $Br^2$  employé). Ces nombres indiquent que quand on fait réagir une molécule de brome sur une molécule de la combinaison chlorée, la quantité de Cl déplacé croît proportionnellement au poids du métal, ce qui confirme les expériences précédentes de l'auteur; les recherches se continuent.

M. D. PAVLOFF annonce que pour les préparations des acétones par l'action des composés zinco-organiques sur les chlorures acides, il faut prendre les corps dans la proportion de deux molécules du chlorure pour une molécule du composé zinco-organique. La préparation des acétones, dans ces conditions, confirme l'explication donnée par MM. Zaytzeff et Wagner pour cette réaction synthétique.

La formation d'une petite quantité d'huiles ayant un point d'ébullition élevé, dans la préparation des acétones, ainsi que dans celle des alcools tertiaires par ce procédé, s'explique par des condensations d'acétones donnant naissance à des corps analogues à l'oxyde de mésitylène. Ainsi, dans l'action du chlorure de valéryle sur le zinc-méthyle à côté de l'alcool et de l'acétone correspondant à cette réaction, il se forme  $C^{12}H^{22}O$  (bouillant entre 217 et 219°). Dans l'action du chlorure d'isobutyryle sur le zinc-méthyle, il se forme entre autres  $C^{10}H^{18}O$  (bouillant de 190-192°). L'auteur

regarde ces combinaisons comme des acétones non saturées; elles se combinent directement aux hydracides.

M. LEBEDEFf entretient la Société de la condensation de l'amyène obtenu par M. *Flawitzky*. L'amyène se dissout dans l'acide sulfurique, l'huile qui se sépare est du diamylène ordinaire. L'identité des deux diamylènes a été prouvée non-seulement par la comparaison de leurs propriétés physiques mais aussi par ce fait que la diamylène de M. Lebedeff a donné à l'oxydation de l'acide umétinique.

M. *Beilstein*, de la part de M. LIETNY, fait connaître l'action de l'iode en solution alcoolique sur la sulfurée. Il a obtenu de l'iodhydrate d'éthyleguanidine  $\text{CH}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Az}^3\text{HI}$ , suivant la réaction



qui a été vérifiée quantitativement. Cette base donne des sels qui cristallisent bien. Son étude se continue.

M. LAVRINOVITSCH annonce que la réduction de la méthyle-éthyl-acétone fournit la pinacone  $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}^2$  bien cristallisée (p. f.  $28^\circ$ , ébull.  $200-205^\circ$ ). Par l'action de l'acide sulfurique faible on obtient la pinacoline correspondante  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$  (p. ébull.  $145-150^\circ$ ), douée d'une odeur camphrée.

M. HEMILIAN annonce avoir trouvé des quantités notables d'alcool éthylique dans la portion passant entre  $75-85^\circ$  pendant la distillation de l'esprit de bois brut.

Il a observé en outre que lors de la réduction du dinitrophénol (p. fus.  $113^\circ$ ) par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou par l'iodure de phosphore en présence de l'eau, on obtenait les sels du diamidophénol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2\text{OH}$  et non les sels de la diamidobenzine, comme l'affirme *Gauhe*. Le diamidophénol à l'état de liberté n'a pu être obtenu vu son peu de stabilité.

M. LIUBAVINE communique des renseignements sur la glyoxaline, ainsi qu'une nouvelle méthode de préparation du glyoxal. Après avoir confirmé la composition de la glyoxaline donnée par *Debus*, à l'aide de l'analyse de son sel oxalique et de la base libre, l'auteur croit plus convenable de lui attribuer la formule doublée  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$ . Sa formation s'explique, conformément à la supposition de *Debus*, par la présence d'acide formique parmi les produits de la réaction, ce que M. Lioubavine a prouvé.

Pour la préparation du glyoxal, d'après la méthode *Debus*, il est plus avantageux de remplacer l'alcool par une solution aqueuse

d'aldéhyde à 50 %. Pour 100 grammes de cette dernière, on obtient de 75 à 100 grammes de la combinaison du glyoxal et de bisulfite de soude.

M. *Menschoutkine* de la part de M. JAZOUKOVITCH : Action de l'oxygène sur la houille et sur la paraffine. — Lors de la dessiccation des houilles à 120°, on observe souvent une augmentation de poids constant de la substance.

L'auteur explique cette augmentation par la combinaison des hydrocarbures contenus dans la houille avec l'oxygène et annonce comme confirmation que la paraffine, soumise à l'action de l'air ou de l'oxygène à 120°, absorbe ce dernier. Il cite quelques expériences quantitatives.

Le même savant au nom de M. POPOFF décrit l'action du zinc-éthyle sur l'acide phénylacétique. On obtient un triméthylcarbinol phénylé  $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})$  (p. f. 20-22°, ébul. 220-230°), cristallisant en longues aiguilles.

Le même, de la part de M. WREDEN, annonce qu'en faisant agir l'acide iodhydrique sur le toluène, d'après la méthode de M. Berthelot, on obtient non pas l'hydrocarbure limite, comme M. Berthelot l'affirme, mais  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  (p. éb. 94-100° densité à 0° = 0,772). Dans la réduction, par la même méthode, de l'acide camphorique, au lieu de l'hydrocarbure limite, l'auteur a obtenu l'hydrocarbure  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  l'hexahydro-isoxylène.

L'auteur regarde le passage des hydrocarbures aromatiques aux hydrocarbures limites comme non réalisable. L'étude de la réduction de la naphthaline n'est pas encore achevée.

Le sixième fascicule contient les mémoires suivants :

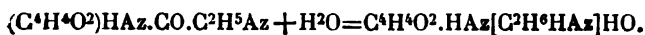
SUR L'ACIDE DIMÉTHYLEPARABANIQUE ET SES ÉTHERS ; par M. *Menschoutkine*. — Les expériences exposées dans ce mémoire ont été entreprises dans le but d'étudier la constitution de l'acide parabanique que l'auteur est disposé à regarder comme un acide oxamidocyanique. L'acide diméthyleparabanique, soumis à l'action de l'ammoniaque en solution alcoolique, donne la diméthoxaluramide  $\text{C}^2\text{O}^2\text{CH}^3\text{Az}(\text{CO}.\text{CH}^3\text{HAz})\text{H}^2\text{Az}$ , corps cristallin fusible sans décomposition à 225°.

L'étude de cette réaction a confirmé l'auteur dans son hypothèse sur la constitution de l'acide parabanique et l'a amené à tenter la synthèse d'acides de la série parabanique en partant des amides et de l'acide cyanique. En étudiant la réaction entre la succi-

nimide et l'éther éthylique de l'acide isocyanique, en quantité équivalente, il a obtenu l'éther succinimido-isocyanique

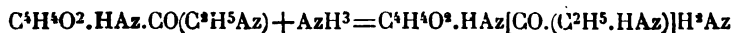


corps fusible à 94-95° et se décomposant vers 160° en succinimide et éther éthylique de l'acide cyanique. Une solution aqueuse de cet éther, traitée par de l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux d'acide éthylesuccinurique



Ce corps est fusible à 166°5-167°.

L'auteur a étudié plusieurs de ses sels. L'ammoniaque en agissant sur l'éther succino-cyanique le transforme en éthylesuccinuramidé, ce qui confirme son analogie avec les corps de la série parabanique.



C'est un corps cristallin fusible à 195-196°.

L'éther méthilo-isocyanique agit très-vivement sur la succinimide en formant l'éther méthylique succino-cyanique  $C^4H^4O^2.HAz.CO.CH^3Az$ , corps cristallin, fusible à 147-148°. Il a été impossible à l'auteur de fixer les éléments de l'eau sur cet éther et de le transformer en acide méthylesuccinocyanurique par la réaction employée pour obtenir l'acide éthylesuccinocyanurique. Chauffé avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il s'est transformé en méthylesuccinocyanuramide



L'auteur ne regarde pas encore comme résolue la question de la constitution de l'acide parabanique.

**SUR LA CONDENSATION DE L'AMYLÈNE** de M. FLAVITZKY, par M. *Lebedeff*.

**SUR LE GLYOXAL ET LA GLYOXALINE** de M. *Lioubavine*.

**ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LA HOUILLE ET LA PARAFFINE** de M. *Jazoukovitch*.

**PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR DIBROMACÉTIQUE, EN PARTANT DU BROMAL;** par M. N. Rémy.

Tous ces mémoires ont été cités plus haut.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

## CHIMIE GÉNÉRALE.

**Sur des phénomènes de dissociation aux faces de clivage de cristaux hydratés ; par M. H. SCHROEDER (1).**

Tout le monde a pu observer qu'un grand nombre de sels cristallisés, en apparence parfaitement secs, fournissent une poudre humide lorsqu'on les broie; on a attribué jusqu'ici ce phénomène à l'eau interposée dans les cristaux, mais l'auteur explique cette humidité de la poudre en admettant une dissociation sur les faces de clivage du sel hydraté. Il démontre en effet que, lorsqu'on brise des cristaux de sels hydratés parfaitement transparents, les surfaces de clivage sont *humides* et, suivant la réaction du sel, rougissent ou bleuissent un papier de tournesol *sec* qu'on applique contre elles. Cette humidité des faces de clivage est un fait général pour tous les sels hydratés; les sels anhydres offrent quelquefois la même particularité, mais dans ce cas on se trouve avec certitude en présence de cristaux contenant de l'eau d'interposition; les sels anhydres transparents, comme le sulfate de potassium, le nitrate de baryum, le chromate d'ammonium, etc., fournissent des poudres sèches et leurs faces de clivage sont également sèches.

**Sur les volumes moléculaires de quelques formiates ;  
par M. H. SCHROEDER (2).**

*Formiate de baryum*  $(\text{CHO}_2)_2\text{Ba}$ .—Cristaux rhombiques, d'une densité de 3,193 et 3,219 à l'état pulvérisé. Volume moléculaire : 71,1 — 70,5.

*Formiate de plomb*  $(\text{CHO}_2)_2\text{Pb}$ . — Isomorphe avec le formiate de baryum. Densité : 4,610 à l'état cristallisé, et 4,621 à l'état pul-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 196.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 199.

vérisé. Volume moléculaire : 64,4 — 64,3. Si l'on retranche de ce chiffre le volume atomique du plomb, 18,4, on trouve 46 pour le volume moléculaire de  $(\text{CHO}^2)^2$  ou 23 pour le groupe  $\text{CHO}^2$ ; or 22,6 à 23 est aussi le volume atomique du groupe  $\text{CO}^2$  des carbonates.

*Formiate de calcium*  $(\text{CHO}^2)^2\text{Ca}$ . — Densité à l'état pulvérisé : = 2,021. Volume moléculaire : 64,3, égal à celui du formiate plombique.

*Formiate de strontium*  $(\text{CHO}^2)^2\text{Sr} + 2\text{H}^2\text{O}$ . — Densité des cristaux : 2,252, et à l'état pulvérisé, 2,266. Volume moléculaire : 94,8 — 94,3; par le calcul :  $\text{Sr} = 18,4$ ,  $(\text{CHO}^2)^2 = 46$  et  $2\text{H}^2\text{O} = 27,6$  on trouve le nombre très-voisin 92.

*Formiate de zinc*  $(\text{CHO}^2)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$ . — Densité à l'état de poudre : = 2,339. — Volume moléculaire : 81,7; par le calcul :  $\text{Zn} = 9,2$ ,  $(\text{CHO}^2)^2 = 46$  et  $2\text{H}^2\text{O} = 27,6$  on arrive au nombre très-voisin 82,8.

*Formiate de cuivre*  $(\text{CHO}^2)^2\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{O}$ . — Densité des cristaux, 1,795; de la poudre, 1,811. Volume moléculaire, 125,6, — 124,5.

#### Sur les volumes moléculaires de quelques liquides;

par M. T. E. TORPE (1).

*Oxychlorure de phosphore*. — Préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phosphorique ou sur l'acide borique cristallisé; il bout, toutes corrections faites, à 107°,23 et possède à 0° la densité 1,71185; l'eau à 0° étant 1, son volume, aux différentes températures comprises entre 0° et son point d'ébullition, est exprimé par la relation suivante :

$$V_t = 1 + 0,001064309 t + 0,00000112636 t^2 + 0,000000005299 t^3$$

Cette formule permet de calculer la densité de l'oxychlorure de phosphore à son point d'ébullition et, par suite, son volume moléculaire; l'auteur est arrivé au chiffre 101,57.

*Sulfochlorure de phosphore*  $\text{PSCl}^3$ . — L'auteur l'a préparé en chauffant un mélange de perchlorure et de persulfure de phosphore. Toutes corrections faites, il bout à 125°,00. Sa densité à 0° est de 1,66816, et son volume :

$$V_t = 1 + 0,00099011 t + 0,00000090300 t^2 + 0,000000003825 t^3$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 326.

Si l'on calcule au moyen de ces chiffres le volume moléculaire, on trouve 116,34.

*Trichlorure de phosphore.*—Obtenu en faisant passer du chlore sec sur du phosphore amorphe purifié ; il bout à 75°,90 (corrigé) et possède à 0° la densité 1,61294 ; son volume est exprimé par l'équation :

$$V = 1 + 0,00113937 t + 0,00000166807 t^2 + 0,000000004012 t^3.$$

Volume moléculaire : 93,51. Is. Pierre avait trouvé à 0° la densité 1,61616 (rapportée à l'eau à 4°), et le volume moléculaire 93,90 ; Buff était arrivé aux chiffres 1,61191 pour la densité à 0°, et 93,62 pour le volume moléculaire.

De ces chiffres l'auteur déduit pour le trichlorure de phosphore le volume moléculaire moyen 93,68.

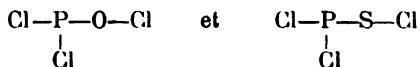
Connaissant les volumes moléculaires de l'oxychlorure, du sulfochlorure et du trichlorure de phosphore, on trouve pour les volumes atomiques de l'oxygène et du soufre les valeurs suivantes :

$$O = POCl_3 - PCl_3 = 101,57 - 93,68 = 7,89$$

$$S = PSCl_3 - PCl_3 = 116,34 - 93,68 = 22,66$$

Ces deux chiffres sont presque identiques avec les volumes moléculaires que M. Herm. Kopp a trouvés pour l'oxygène (7,8) et le soufre (22,6) typiques, c'est-à-dire ne faisant pas partie du radical, ou, pour parler le langage actuel de la science, pour l'oxygène et le soufre dont les deux atomicités sont saturées par deux groupes différents ; quant à l'oxygène et au soufre, dont les deux atomicités sont satisfaites par un seul élément (oxygène et soufre contenus dans le radical des combinaisons), leurs volumes atomiques sont plus grands (12,2 et 28,6).

L'auteur cherche dans cette coïncidence entre les volumes atomiques de l'oxygène et du soufre, trouvés par Kopp et par lui, une preuve en faveur de la triatomicité *invariable* du phosphore et adopte pour l'oxychlorure et le sulfochlorure les formules données par M. Wichelhaus :



Dans de telles combinaisons, les atomicités de l'oxygène et du soufre sont, en effet, saturées par deux éléments différents. L'argument de l'auteur n'est pas suffisant, car on pouvait faire, avec

Buff, l'hypothèse très-légitime que le phosphore fonctionnant comme élément triatomique possède un volume atomique plus grand que le phosphore pentatomique ; il est vrai que si on calcule le volume atomique du phosphore pentatomique en partant d'un côté de l'oxychlorure et de l'autre côté du sulfochlorure, on trouve les chiffres 20,87 et 19,34 qui diffèrent très-sensiblement.

**Sur les causes qui rendent une flamme carbonée éclairante ou non éclairante ; par M. F. WIBEL (1).**

On sait par les recherches intéressantes de Knapp, Blochmann et Sandow que l'air n'est pas le seul gaz qui fasse perdre l'éclat à la flamme du gaz d'éclairage ; l'azote, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène ou la vapeur d'eau agissent de la même manière. Ce fait curieux a donné lieu à différentes explications ; l'ancienne théorie, d'après laquelle la flamme du bec Bunsen était rendue *non éclairante* par la présence d'une quantité suffisante d'oxygène dans la flamme, ne pouvait plus être conservée, et cela d'autant moins que, d'après les expériences de l'auteur, il est très-difficile d'ôter son éclat à la flamme du gaz, en y mélangeant de l'oxygène. Knapp voyait dans le phénomène découvert par lui une confirmation de la théorie de Frankland, qui fait dépendre l'éclat de la flamme de la pression ; pour Blochmann au contraire, la dilution n'agit qu'en ce sens qu'elle diminue sur une surface donnée de la flamme la proportion de particules combustibles ; l'oxygène venant de l'air ambiant se trouvera donc en excès. Or l'auteur repousse l'une et l'autre explications et cherche la cause de la perte d'éclat de la flamme du gaz mélangé d'un gaz inerte, dans l'abaissement de température de la flamme. Il montre qu'une flamme rendue non éclairante par le mélange d'un gaz inerte acquiert de nouveau son éclat, si l'on chauffe artificiellement le mélange gazeux avant sa combustion ; l'éclat de la flamme est d'autant plus grand que l'élévation de la température est plus considérable.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 226.



## CHIMIE MINÉRALE.

**Recherches sur l'acide hypochlorique et sur l'enchlorine ;**

par M. L. PEBAL (1).

Après avoir rappelé les diverses opinions émises sur la composition de l'acide hypochlorique et de l'enchlorine, l'auteur expose les expériences qu'il a entreprises sur cette question. Nous nous bornerons à signaler les conclusions auxquelles l'ont conduit ces recherches.

Le poids moléculaire de l'acide hypochlorique gazeux est égal à 67,29 et sa molécule est représentée par  $\text{ClO}^2$ . Ce résultat confirme les indications de H. Davy et de Gay-Lussac.

Le point d'ébullition de l'acide hypochlorique liquide est situé à  $+9^\circ$  et non à  $20$  ou même à  $32^\circ$ , comme l'ont indiqué divers auteurs.

L'enchlorine est un mélange composé de chlore et d'acide hypochlorique ; la proportion de chacun de ces composants varie avec le mode de préparation.

L'existence d'un composé  $\text{Cl}^6\text{O}^{13}$ , admise par Millon, repose sur des données erronées.

**Sur un sulfate ferrique cristallisé ; par M. O. MEISTER (2).**

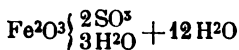
Ce sel bien cristallisé s'était déposé à la longue dans un mordant de fer du commerce. Ses cristaux sont des prismes paraissant appartenir au système clinorhombique. D'abord limpides et d'un beau rouge hyacinthe, ils se recouvrent peu à peu à l'air d'une efflorescence jaune rougeâtre. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le décompose. Il se dissout facilement dans une solution de sulfate ferreux ; une semblable solution concentrée à chaud, se prend par le refroidissement en une masse sirupeuse ou gélatineuse qui ne fournit plus les cristaux primitifs.

Chauffé, ce sulfate ferrique fond dans son eau de cristallisation ; il perd 35 à 36 % d'eau à  $110-115^\circ$  et encore 10 % lorsqu'on le calcine avec de l'oxyde de plomb. L'analyse a conduit à la formule

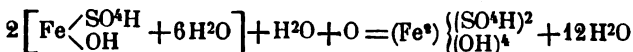
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 771. — Corresp. suisse.

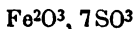
$\text{Fe}^2\text{O}^3.2\text{SO}^3+15\text{H}^2\text{O}$ . De ces 15  $\text{H}^2\text{O}$ , il en est 12 qui se dégagent facilement; les 3 autres doivent être envisagés comme de l'eau de constitution, de sorte que les cristaux se représentent par la formule



qui exige 36,6 d'eau de cristallisation et 9,4 d'eau de constitution. Leur formation par l'oxydation du sulfate ferreux sous l'influence de l'acide nitrique du mordant se représente par l'équation :



Le précipité qui se forme lorsqu'on traite les cristaux par beaucoup d'eau froide, ou lorsqu'on étend beaucoup le mordant, est un sulfate ferrique basique  $2\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{SO}^3+7\text{H}^2\text{O}$ . L'oxyde ferrique et l'acide sulfurique contenus dans la liqueur filtrée y sont dans le rapport de  $2\text{Fe}^2\text{O}^3$  à  $7\text{SO}^3$ . L'eau bouillante décompose les cristaux en sulfate encore plus basique  $3\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{SO}^3$  et sulfate acide



qui reste dissous.

#### Recherches sur le protosulfure de carbone; par M. SIDOT (1).

Dans un travail antérieur, l'auteur a annoncé que le sulfure de carbone se décompose à la lumière en donnant un gaz et une matière floconneuse rouge. De nouvelles expériences ont montré que le gaz en question n'est que de l'air et que les seuls produits de décomposition sont du soufre, restant dissous dans l'excès de  $\text{CS}^2$ , et une matière brune qui se précipite.

L'action de la lumière ayant duré deux mois, dans des tubes en U de 1 mètre de long, on a décanté la partie liquide et on l'a distillée; elle a laissé du soufre cristallisé et un peu de protosulfure de carbone.

Quant à la matière précipitée, elle était adhérente au verre et facile à détacher. Elle a été purifiée par le sulfure de carbone bouillant, puis séchée à  $150^\circ$  dans un courant d'hydrogène.

Le poids de cette matière est au poids du soufre mis en liberté comme 3 : 4, c'est-à-dire à peu près dans le rapport de S à CS.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 32.

L'auteur envisage en conséquence la poudre rouge marron comme du protosulfure de carbone CS. Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, la benzine.

Le bisulfure de carbone et l'éther bouillants le dissolvent en petite quantité. Densité = 1,66.

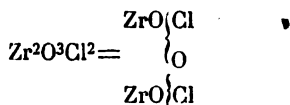
L'acide azotique fumant l'attaque énergiquement, avec inflammation. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne paraissent pas l'attaquer. La potasse concentrée et bouillante le dissout avec une couleur brune; l'addition d'acide chlorhydrique le sépare de nouveau à l'état floconneux.

Chauffé vers 200°, le protosulfure de carbone commence à se décomposer en soufre et en carbone, avec formation d'une certaine quantité de CS<sup>2</sup>.

Chauffé avec du soufre, il régénère du bisulfure. En même temps, dans la portion du tube où se fait la réaction, il se produit de petits cristaux dont la nature n'a pu être établie.

**Sur des sels basiques de zirconium; par M. ENDEMANN (1).**

La solution alcoolique de l'oxydichlorure de zirconium de Hermann, préparée à chaud, donne avec l'éther un précipité cristallin en apparence, qui, lavé à l'éther, ne contient que la moitié du chlore du sel primitif; ce précipité renferme :



Cet oxychlorure se dissout aisément dans l'eau et reste sous la forme d'une poudre amorphe, après évaporation à une douce chaleur; l'alcool froid le dissout également, l'alcool chaud le décompose.

La solution alcoolique faite à froid donne par l'éther un précipité qui renferme le zirconium et le chlore dans le rapport de 8 Zr à 7 Cl.

Le sulfate neutre de zirconium dissous dans l'eau et précipité par l'alcool fournit un précipité contenant 7ZrO<sup>2</sup> pour 6SO<sup>3</sup>; ce sulfate basique, qui est probablement un mélange de sel neutre avec un sel plus basique, se dissout dans une petite quantité d'eau, mais un excès d'eau le dédouble en sulfate acide et en sulfate plus

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XI, p. 209.

basique qui se sépare. Le sulfate basique précipité par l'alcool retient toujours une certaine quantité d'alcool qui ne devient libre que lorsqu'on arrose le sel d'eau.

---

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Faits pour servir à l'histoire de la cyanamide;**

par M. Ed. DRECHSEL (1).

Il nous est impossible de rendre compte ici, d'une façon complète, de ce mémoire très-étendu dans lequel l'auteur étudie la cyanamide au point de vue de sa formation, de sa préparation, de ses propriétés, de ses réactions; nous devons nous contenter d'indiquer les faits principaux, et cela d'autant plus qu'une note préliminaire a déjà paru dans ce recueil (t. XXI, p. 445).

La dicyanodiamide  $C^2H^4Az^4$  se dédouble en deux molécules de cyanamide  $CH^2Az^2$ , lorsqu'on la chauffe brusquement, ou lorsqu'on fait arriver un courant rapide de vapeur d'éther sur la dicyanodiamide chauffée.

On sait que la cyanamide, en fixant les éléments de l'eau, se convertit aisément en urée; la transformation inverse, qui est théoriquement possible, n'a pas encore été réalisée. Lorsqu'on soumet l'urée à la distillation sèche, on obtient de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qui se dégage, du carbamate d'ammonium et du biuret qui passent à la distillation, et comme résidu un mélange d'acide cyanurique et d'ammélide. Or, l'ammélide pouvant être envisagée comme une combinaison de deux molécules d'acide cyanique et d'une molécule de cyanamide (2), il est très-probable que la cyanamide, engendrée par le dédoublement de l'urée, s'unit immédiatement à l'acide cyanique, et c'est pourquoi elle ne se trouve pas parmi les produits de la distillation de l'urée.

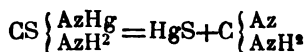
Un autre fait vient corroborer cette explication; en même temps que la cyanamide, il se forme de l'eau qui, agissant sur l'acide cyanique, fournit du gaz carbonique qui se dégage en partie,

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XI, p. 284.

(2) L'auteur a démontré, en effet, que l'ammélide contient le groupement de la cyanamide. Lorsqu'on chauffe l'ammélide dans un courant de gaz carbonique chargé de vapeur d'eau, pour détruire l'acide cyanique formé, on peut constater la présence de la cyanamide dans le liquide distillé.

tandis qu'une autre partie se combine avec l'ammoniaque et donne du carbamate d'ammonium.

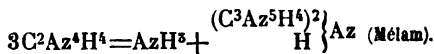
Pour la préparation de la cyanamide, l'auteur préconise le procédé de Volhard, basé sur la désulphydratation de la sulfo-urée; il substitue à l'oxyde de mercure rouge, employé par Volhard, l'oxyde de mercure moins compacte précipité à 100°. Pour expliquer la formation de la cyanamide, l'auteur admet la formation d'un dérivé mercurique de la sulfo-urée, qui se dédouble dans une seconde phase de la réaction en sulfure de mercure et en cyanamide.



La solution d'hydrate de thallium donne, avec la sulfo-urée, un précipité blanc qui se dédouble bientôt en cyanamide et sulfure de thallium; ce fait vient appuyer l'opinion émise plus haut.

La cyanamide tombe en déliquescence dans les vapeurs d'éther, elle se dissout aisément dans l'éther monochloracétique et dans l'acétonitrile, mais elle est très-peu soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le chlorure d'éthylidène, l'iodure d'éthyle, le bromure d'amyle et la benzine. Elle se volatilise un peu avec les vapeurs d'éther.

Lorsqu'on chauffe la cyanamide au-dessus de son point de fusion, elle se solidifie vers 150°, en développant une grande quantité de chaleur, mais elle ne subit pas une simple polymérisation dans cette réaction, comme Cloëz et Cannizzaro l'avaient admis; la réaction est beaucoup plus complexe, comme l'indique déjà le dégagement considérable d'ammoniaque qui l'accompagne. Si l'on ajoute du sable à la cyanamide et qu'on chauffe, la réaction est très-calme, on obtient un beau sublimé de dicyanodiamide et un résidu renfermant du mélam et du mellon; les équations suivantes rendent compte de la formation de ces composés (1):



(1) Chauffée en solution étherée pendant quelques heures à 150°, la cyanamide se transforme nettement en dicyanodiamide. Le résidu contient en outre une petite quantité de mélamine, dont l'auteur a analysé le sulfate cristallisé en fines aiguilles de la formule  $(\text{C}^3\text{Az}^6\text{H}^6)_2\text{SO}_4\text{H}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Dérivés métalliques de la cyanamide.* — La cyanamide donne dans une solution d'acétate de cuivre un précipité amorphe brun noirâtre, qui se dissout facilement dans les acides étendus et dans l'ammoniaque. Avec le chlorure cuivreux ammoniacal, la cyanamide fournit un précipité blanc, noircissant rapidement à l'air.

La cyanamide ne trouble pas la solution de l'hydrate thalleux.

Le sodium métallique attaque la cyanamide en solution étherée en dégageant de l'hydrogène et en se recouvrant d'une croûte blanche de *cyanamide monosodique*  $\text{CAz}^2\text{HNa}$ .

On peut préparer plus facilement le même composé en dissolvant 1 partie de sodium dans 15 parties d'alcool absolu et ajoutant, par petites portions au liquide refroidi, une solution alcoolique de 2 parties de cyanamide; il se forme un précipité volumineux qui se convertit bientôt en une poudre cristalline. On ajoute alors au liquide son volume d'éther absolu et on laisse déposer; on sépare rapidement le précipité par filtration, on le lave d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther (parties égales), finalement avec de l'éther pur, et on le sèche dans le vide. La sodium-cyanamide constitue une poudre légère cristalline qui se dissout facilement dans l'eau avec élévation de température; elle attire l'acide carbonique de l'air. Chauffée, la cyanamide sodée dégage de l'ammoniaque, puis de l'azote, et laisse un résidu de cyanure de sodium. Sa solution aqueuse offre les réactions de la cyanamide; elle donne avec les sels d'argent une réaction caractéristique: il se précipite de la cyanamide diargentique, en même temps que la solution devient acide:



L'auteur n'a pas réussi à préparer une cyanamide disodique.

La *cyanamide potassique* se précipite d'abord sous la forme d'une huile qui se solidifie bientôt.

La *cyanamide barytique*, préparée en mélangeant des solutions de cyanamide et de baryte dans l'alcool méthylique constitue une poudre amorphe, soluble dans l'eau.

*Sels de la cyanamide.* — *Chlorhydrate.* — On fait passer du gaz chlorhydrique sec dans une solution de cyanamide dans l'éther absolu; on jette sur un filtre le précipité abondant qui se forme, on le lave à l'éther absolu et on le sèche dans le vide. Le chlorhydrate forme une poudre blanche légère, stable à l'air, très-soluble dans l'eau; cette solution, abandonnée à l'évaporation lente

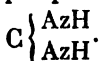
dans l'air sec, fournit le chlorhydrate en grands cristaux lamellaires. Il se dissout un peu dans l'alcool absolu chaud et cristallise par le refroidissement en petits mamelons. Il renferme  $\text{CAz}^2\text{H}^2, 2\text{HCl}$ . Il ne se combine ni avec le chlorure de platine, ni avec le chlorure d'or; avec le nitrate d'argent, il donne un précipité de chlorure d'argent, et la solution filtrée renferme de la cyanamide argentique qu'on peut précipiter par l'ammoniaque.

Le chlorhydrate de cyanamide fond lorsqu'on le chauffe, dégage de l'acide chlorhydrique et laisse finalement un résidu jaune ressemblant à celui que la cyanamide fournit dans les mêmes conditions; si la décomposition a lieu à  $160^\circ$ - $170^\circ$ , la masse ne fond pas et le résidu contient beaucoup de mélamine. La solution alcoolique du chlorhydrate de cyanamide dissout l'oxyde de mercure; la solution fournit par l'évaporation de grands cristaux renfermant  $\text{CAz}^2\text{H}^2, \text{HgCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ .

*Bromhydrate de cyanamide*  $\text{CAz}^2\text{H}^2, 2\text{HBr}$ . — On le prépare comme le chlorhydrate, auquel il ressemble.

*Nitrate de cyanamide*. — On fait passer un courant d'air chargé de vapeurs d'acide nitrique, à travers une solution éthérée de cyanamide; il ne se forme pas de précipité, mais par l'évaporation, on obtient le nitrate sous la forme d'une masse cristalline très-instable.

*Cyanamide et hydrogène naissant*. — L'hydrogène naissant développé par le zinc et l'acide chlorhydrique, convertit la cyanamide en un mélange de méthylamine et d'ammoniaque; l'auteur n'a pu constater la formation de la méthylène-diamine qui aurait pu prendre naissance, si la cyanamide était la *carbodiimide*



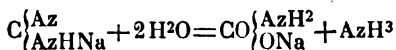
*Cyanamide et acide azoteux*. — Le corps cristallisé qui se forme dans l'action de la cyanamide sur l'azotite de potassium (*voyez ce Recueil*, t. XXI, p. 446), n'est autre que la dycyanodiamide. Si l'on remplace l'azotite de potassium par l'azotite d'argent et qu'on ajoute dans le liquide chaud peu à peu de la cyanamide, il s'établit une réaction très-violente; il se dégage des vapeurs rouges et plus tard un mélange d'acide carbonique et d'azote, et il se forme un précipité de cyanure d'argent.

Cette formation de cyanure d'argent, ne pouvant avoir lieu qu'à la suite d'une réduction, l'auteur admet que c'est l'acide azoteux qui a agi comme réducteur; il a constaté, en effet, dans la solu-

tion, indépendamment de la dicyanodiamide, la présence d'une grande quantité d'acide azotique.

*Cyanamide et acétamide.* — Lorsqu'on chauffe pendant 20 heures à 110°-120°, la cyanamide avec l'acétamide en présence de l'alcool, on trouve dans les tubes, après refroidissement, une quantité considérable de cristaux de dicyanodiamide et un peu de mélamine ; le liquide possède une odeur d'éther acétique et d'ammoniaque, et renferme une proportion notable d'acétamide. La cyanamide a donc simplement été polymérisée, et cela, sous l'influence de l'ammoniaque formée par la saponification de l'acétamide par l'alcool ; l'auteur s'est en effet assuré que la solution alcoolique de l'acétamide dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la fait bouillir ; par la fusion, l'acétamide donne de même de l'ammoniaque, mais l'eau bouillante est sans action sur elle.

*Sodium-cyanamide et eau.* — Lorsqu'on chauffe la cyanamide sodée avec une petite quantité d'eau à 150°, elle donne de l'ammoniaque, de l'urée et du carbonate de sodium ; mais si l'on ajoute en même temps de l'alcool, la réaction a déjà lieu vers 90°-100°, et on trouve, indépendamment des produits de la première réaction, une petite quantité de carbonate de sodium :



*Sodium-cyanamide et iodure d'éthyle.* — L'auteur espérait obtenir dans cette réaction de l'iodure de diéthylcyanammonium, mais il n'a pu constater la formation de ce corps ; le produit de la réaction renfermait très-probablement l'éthyle-cyanamide, corps très-instable. Après avoir éliminé l'iode par le chlorure cuivreux et le cuivre par l'hydrogène sulfuré, l'auteur a obtenu une substance sirupeuse, probablement la triéthylamméline de M. Hofmann.

*Sodium-cyanamide et éther monochloracétique.* — Pour préparer l'acide cyanamidoacétique, l'auteur a fait réagir à 100° l'éther chloracétique sur la cyanamide, mais les deux corps ne réagissent pas ; le résultat n'est pas plus favorable si l'on ajoute de l'iodure de potassium et qu'on chauffe à 120°. L'auteur a substitué la sodium-cyanamide à la cyanamide et a chauffé dans un ballon muni d'un appareil à reflux, 12 p. de sodium-cyanamide, 12 p. d'éther monochloracétique et 40 p. d'alcool absolu. La masse brunit et s'épaissit beaucoup ; il est avantageux d'ajou-



ter dès le début une certaine quantité d'éther, car dans ce cas la réaction est plus calme et le produit reste presque complètement blanc. Après avoir chauffé pendant plusieurs heures, on dissout le contenu du ballon dans l'eau additionnée d'un peu de soude et on acidule ensuite faiblement par l'acide acétique ; on recueille le précipité, on le lave à l'eau et on le dissout à chaud dans de l'acide chlorhydrique étendu, employé en assez grande quantité pour que la solution ne fournisse plus de dépôt cristallin par le refroidissement ; il se forme un précipité blanc qu'on purifie par trois ou quatre cristallisations dans l'eau chaude acidulée par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi le chlorhydrate d'un nouveau corps auquel l'auteur a donné le nom d'acide *mélidoacétique*.

Le chlorhydrate donne avec l'ammoniaque ou le carbonate ammonique un précipité blanc amorphe d'acide *mélidoacétique* ; ce corps se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles blanches ou en lamelles argentées ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les chiffres qu'il a donnés à l'analyse conduisent à la formule  $C^5H^8Az^6O^2$  ; on peut le considérer comme de l'acide acétique dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par le reste monatomique  $C^3Az^6H^5$  de la mélamine  $C^3Az^6H^6$  ; sa formule serait alors :



L'acide *mélidoacétique* forme des combinaisons avec les acides et avec les bases ; il se dissout dans les acides minéraux étendus, ainsi que dans l'acide tartrique, mais il est insoluble dans l'acide acétique.

L'étude des propriétés de dédoublement de l'acide *mélidoacétique* n'est pas encore achevée.

Indépendamment de cet acide, l'action de l'éther monochloracétique sur la sodium-cyanamide fournit une certaine quantité d'acide cyanacétique.

Après injection d'une solution d'acide *mélidoacétique* dans un peu de soude dans la veine jugulaire d'un chien, l'urine de cet animal contenait de l'hémoglobine, de l'albumine, des carbonates et une petite quantité d'acide *mélidoacétique* ; au bout de quelques jours l'animal avait récupéré sa santé.

*Chlorhydrate d'acide mélidoacétique*  $C^5H^8Az^6O^2, HCl$ . — Ai-

guilles blanches magnifiques, que l'eau bouillante dissout un peu ; ce sel est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

*Azotate d'acide mélidoacétique*  $C^5H^8Az^6O^3, AzO^3H + H^2O$ . — Il est en tables quadrilatères incolores, à peine solubles dans l'eau froide, très-solubles à chaud ; chauffé, ce sel détone légèrement.

L'acide mélidoacétique forme avec le nitrate d'argent un sel double, qu'on obtient en ajoutant du nitrate d'argent à la solution chaude du nitrate ; il est en fines aiguilles incolores, presque insolubles dans l'eau froide et renfermant  $C^5H^8Az^6O^3, AzO^3Ag + H^2O$ .

*Sulfate d'acide mélidoacétique*  $(C^5H^8Az^6O^3)^2H^2SO^4 + 4H^2O$ . — Prismes volumineux, solubles dans l'eau froide.

*Mélidoacétate de potassium*. — La solution de l'acide dans la potasse donne avec l'alcool ou avec une lessive concentrée de potasse un précipité cristallin, très-soluble dans l'eau et attirant l'acide carbonique de l'air. Le sel de sodium ressemble au sel de potassium.

*Cyanamide et chlorure d'acétyle*. — L'auteur a déjà publié les premiers résultats de l'étude de cette réaction (t. XXI, p. 446) ; il a constaté depuis que le produit de la réaction est un mélange de chlorhydrate de cyanamide et de *chlorhydrate d'acétyle-cyanamide*. Ce dernier corps cristallise, mais il est très-difficile de le séparer du chlorhydrate de cyanamide.

**Action de l'iodure de méthyle sur l'alcool ; par MM. E. BUSSE et K. KRAUT (1).**

Dans un travail entrepris par M. Kraut sur les dérivés du glycolle, il a remarqué la formation du dérivé éthylique de ce corps par l'action de l'iodure de méthyle en présence de l'alcool. Il était naturel après cela d'étudier l'action de l'iodure de méthyle sur l'alcool seul, et il était à prévoir qu'il se formerait ainsi de l'iodure d'éthyle, de même que, d'après MM. Friedel et Crafts, il se produit de l'iodure d'amyloxy par l'action de l'alcool amylique en excès sur l'iodure d'éthyle.

C'est, en effet, ce qui a lieu. On doit donc éviter d'étendre les produits avec de l'alcool lorsqu'on veut obtenir des dérivés méthyliques à l'aide de l'iodure de méthyle ; les auteurs recommandent dans ce cas la dilution avec de l'acétone (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 272.

(2) Pourquoi pas avec l'alcool méthylique ? (Réd.)

**Présence de l'alcool ordinaire et de ses éthers dans le règne végétal; par M. H. GUTZEIT (1).**

L'auteur a recherché et constaté avec certitude la présence de l'alcool et de ses éthers dans les organes frais des plantes, notamment dans les fruits d'*Heracleum giganteum*, de *Pastinaca sativa* et d'*Anthriscus cerefolium*. Quant au détail des expériences, nous devons, en raison de son étendue, renvoyer au mémoire original.

**Action du couple Cu-Zn sur le chloroforme, etc.; par MM. GLADSTONE et TRIBE (2).**

Le couple Zn-Cu est sans action sur le chloroforme seul; mais en présence de l'alcool, il se manifeste un vif dégagement de gaz, composé de gaz des marais avec un peu d'acétylène. Le résidu est formé de chloréthylate de zinc. Le bromoforme se comporte comme le chloroforme, mais la proportion d'acétylène produite est plus considérable. L'iodoforme donne à peu près les mêmes résultats que le chloroforme.

**Sur les sulfocyanates d'isopropyle et d'allyle; par M. G. GERLICH (3).**

Lorsqu'on prépare de grandes quantités d'essence de moutarde par l'iodure d'allyle et le sulfocyanate de potassium, on obtient en outre un liquide plus léger que l'eau. L'iodure d'allyle étant préparé par l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine, le liquide en question pourrait être du sulfocyanate d'isopropyle. D'un autre côté, il n'était pas impossible qu'il constituât le sulfocyanate d'allyle proprement dit. Après plusieurs rectifications, ce liquide bout à 152-153°; sa densité à 0° est égale à 0,989; et à 15°, à 0,974. Traité par l'acide sulfurique, il se comporte comme les sulfocyanates; il se produit un éther à odeur alliagée, se décomposant par la chaleur en donnant un mercaptan qui a la composition du sulphydrate isopropylique. Le liquide primitif, qui a

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 344 à 384.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 549. — Corresp. anglaise.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 650, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 80.

donné à l'analyse les nombres du *sulfocyanate d'isopropyle*  $C^3H^7CAzS$ , est transformé par l'hydrogène naissant en *acide cyanhydrique* et *sulphhydrate d'isopropyle*.

Malgré ce résultat l'auteur a voulu s'assurer si, dans la réaction précédente, il ne se forme pas de *sulfocyanate d'allyle*. A cet effet il est parti d'un éther allylique dérivé directement de l'alcool allylique et exempt par conséquent de dérivés isopropyliques.

Du bromure d'allyle fut ajouté à une solution alcoolique froide de *sulfocyanate potassique*; après quelque temps, il se sépare du bromure de potassium; l'odeur du bromure d'allyle disparaît, pour faire place à une autre, qui n'est pas celle de l'essence de moutarde. L'iodure d'allyle se comporte comme le bromure. Le mieux est d'employer le bromure d'allyle et le *sulfocyanate d'ammonium* en solution alcoolique à 0°. On sépare le produit formé en ajoutant de l'eau froide à la solution filtrée.

Le produit formé se convertit rapidement en essence de moutarde sous l'influence de la chaleur, aussi les réactions qu'il produit accusent-elles en général la présence de ce corps ainsi que celle d'un *sulfocyanate*. Néanmoins il en est une qui est très-nette, c'est celle que produit l'amalgame de sodium à une basse température; il se forme de l'*acide cyanhydrique* et du *sulphhydrate d'allyle* qui a été caractérisé par sa combinaison mercurique  $(C^3H^5S)^2Hg. HgCl^2$ .

Le *sulfocyanate d'allyle* bout à 161°; mais le point d'ébullition s'abaisse rapidement à 148-149°, par suite de la transformation isomérique en *isosulfocyanate* (essence de moutarde). Densité à 0° = 1,071; à 15° = 1,056.

Le *sulfocyanate d'allyle* ne produit pas de précipité dans une solution alcoolique d'*azotate d'argent*; ce n'est qu'à la longue qu'il se produit un trouble, résultat d'une transformation de *sulfocyanate* ou *isosulfocyanate*. Ce dernier occasionne un précipité brun, noircissant rapidement.

Le *chlorure mercurique* n'est précipité en gris qu'après quelque temps par le *sulfocyanate*; l'*isosulfocyanate* au contraire y occasionne immédiatement un précipité blanc.

Le *sulfocyanate d'allyle*, traité par la potasse alcoolique, donne une solution qui produit avec les sels ferriques les caractères des *sulfocyanates*. L'*ammoniaque concentrée* est sans action sur le *sulfocyanate d'allyle*; son action sur l'essence de moutarde est suffisamment connue.

**Sur l'acide crotonique dérivé de l'acide mésaconique ;**par **M. A. PREHN** (1).

L'auteur a préparé, il y a quelque temps (t. XXIV, p. 199), l'acide crotonique dérivé de l'acide citraconique. L'acide mésaconique pur traité de la même manière par l'acide chlorhydrique et puis par la soude fournit un acide crotonique identique en tout point avec celui de l'acide citraconique, et identique aussi avec l'acide méthacrylique de Frankland et Duppa ; d'après les expériences encore inédites de M. L. Paul, les indications sur l'acide méthacrylique sont inexactes ; cet acide possède exactement les mêmes propriétés que l'acide crotonique obtenu par l'auteur.

D'après ces faits, l'auteur doute de la différence des acides citrachloropyrotartrique et mésachloropyrotartrique, isomérisie que Swarts avait admise, sans cependant indiquer les caractères différentiels de ces deux acides. En répétant les expériences de Swarts, l'auteur est arrivé à des résultats différents, qui paraissent plaider en faveur de la supposition qu'il a faite. Lorsqu'on chauffe l'anhydride citraconique avec de l'acide chlorhydrique concentré à 100-120°, on obtient bien une masse cristalline comme Swarts l'a indiqué, mais ce produit est pauvre en chlore, car il en renferme au maximum 5 % et souvent seulement 2 à 3 %, et consiste principalement en acide mésaconique. Swarts avait indiqué que la température appropriée pour la préparation de l'acide citrachloropyrotartrique est 120°, tandis que, dans le cas de l'acide mésaconique, il faut élever la température à 160° ; une telle différence n'existe pas entre les deux acides, d'après les expériences de l'auteur, car l'acide mésaconique fixe déjà à 100° de l'acide chlorhydrique.

Le produit chloré qui prend naissance en petite quantité dans l'action de l'acide chlorhydrique à 120° sur l'anhydride citraconique ne peut donc pas être formé uniquement par de l'acide citrachloropyrotartrique, mais doit renfermer en même temps de l'acide mésachloropyrotartrique, l'auteur croit même que le premier de ces deux acides n'existe pas et que l'acide citraconique subit d'abord une transformation en acide mésaconique, avant de fixer l'acide chlorhydrique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 359.

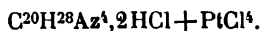
**Sur les produits de distillation de la chlorhydrinimide ;  
par MM. A. CLAUS et DOERRENBERG (1).**

La chlorhydrinimide  $C^{12}H^{27}Az^3Cl^3O^4$  (t. XVII, p. 559), soumise à la distillation sèche, par portions de 25 à 30 grammes, dans de petites cornues qu'on chauffe au bain de sable, fournit un liquide séparé en deux couches; une couche oléagineuse et une couche aqueuse, la plus dense contenant du sel ammoniac, du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque libre. Le produit brut est agité avec de l'éther qui s'empare de la partie huileuse, beaucoup moins abondante que le liquide aqueux, l'éther est décanté, abandonné pendant quelque temps sur l'acide sulfurique pour volatiliser l'ammoniaque, autant que possible, additionné d'acide chlorhydrique très-étendu et distillé au bain-marie. Le résidu constitué par les chlorhydrates des bases formées est très-instable, brunit rapidement, et il est impossible d'obtenir un chlorhydrate à l'état cristallisé.

Les auteurs ont donc renoncé à purifier les chlorhydrates et ont soumis la solution à la précipitation fractionnée par le chlorure platinique. Les premiers précipités entraînent les impuretés et on obtient à la fin des fractions de couleur rouge pur et de composition constante. Ces fractions ont donné des chiffres correspondant à la formule



Le liquide séparé par filtration du dernier précipité laisse déposer après quelque temps un autre sel de platine rouge à l'état cristallisé, dont la composition répond à la formule



Enfin lorsque, avant la cristallisation du sel précédent, on porte la solution à l'ébullition, on obtient des dépôts de couleur plus pâle et beaucoup plus riches en platine. Les auteurs s'occupent de l'étude de ces chloroplatinates, et cherchent à isoler les chlorhydrates correspondants.

**Remarques sur la fabrication de la méthylaniline ;  
par M. A. KERN (2).**

Il résulte des observations de l'auteur que la méthylation de l'aniline au moyen de l'esprit de bois et de l'acide chlorhydrique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 244.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 771. — Corresp. suisse.

s'exerce toujours sur les deux atomes d'hydrogène libres de l'aniline ; de telle sorte que lorsque la molécule d'aniline se trouve attaquée, elle se transforme immédiatement en diméthylaniline. Aussi les produits de la réaction renferment-ils toujours, même lorsque, à dessin ou non, la méthylation n'a pas été poussée jusqu'au bout, de la diméthylamine et de l'aniline intacte, mais point de monométhylaniline. Pour rechercher cette dernière, l'auteur a employé le procédé de Hofmann, qui consiste dans l'action du chlorure d'acétyle qui la transforme en dérivé acétylique facile à isoler.

#### Revue des brevets français.

104253. — *Traitement des matières métalliques.* — ROSWAG, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien ; 13 juillet 1874.

Le procédé spécifié dans ce brevet se rapporte au traitement des matières plumbeuses, zingueuses, cuivreuses et stanniques, (minerais ou résidus de fabrication). Ce traitement est fondé sur les principes suivants :

1° Rendre les matières métalliques attaquables par l'acide chlorhydrique ;

2° Précipitation du plomb et autres métaux par le zinc métallique ;

3° Transformation du chlorure de zinc ainsi obtenu en un produit commercial (blanc de zinc).

Quand l'attaque par l'acide chlorhydrique est difficile (déchets de laiton, bronze, etc.), il faut soumettre la matière à l'oxydation. A cet effet, on l'introduit dans une cornue verticale à gaz, en terre réfractaire, garnie de tubes en plombagine, dont l'un est en rapport avec une machine soufflante, tandis que l'autre donne issue aux gaz.

Si, malgré ce grillage, l'attaque par l'acide chlorhydrique est difficile, on la favorise par l'addition de peroxyde de manganèse, de chlorure de chaux, etc.

On précipite ensuite le plomb et le cuivre par le zinc, on sépare ces deux métaux en les laissant oxyder à l'air et les traitant par l'acide sulfurique, qui ne dissout que le cuivre. Quant au chlorure de zinc formé, on le précipite par un lait de chaux.

*Addition du 25 septembre 1874.* — Dans cette addition, l'auteur entre dans quelques détails sur les opérations précédentes et les étend au traitement des minerais de zinc et de plomb argentifères.

104255. — *Système de fabrication économique du gaz d'éclairage.* — SOCIÉTÉ DE COMMISSION, DE CONSIGNATION ET DE TRANSPORTS, repr. par LE BEUF, 12, rue Auber ; 16 juillet 1874.

Ensemble d'appareils très-simples pour obtenir le gaz à l'aide du goudron et des corps gras.

104287. — *Préparation perfectionnée du suif chimique.* — LHONORÉ et C<sup>ie</sup>, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 17 juillet 1874.

Pour obtenir un suif à employer comme lubrifiant, l'auteur introduit 5 p. d'oxyde de zinc dans 70 p. de suif, afin d'obtenir un stéarate de zinc.

104288. — *Tannage des cuirs par l'électricité.* — DE MÉRITENS, repr. par ARMENGAUD aîné, 45, rue Saint-Sébastien ; 16 juillet 1874.

Si l'on fait passer un courant électrique dans une solution de tannin contenue dans un réservoir dont le fond constitue un pôle, tandis que l'autre pôle occupe la surface du liquide et qu'on interpose des peaux dans le trajet du courant, il se produit un transport moléculaire du tannin d'un pôle à l'autre ; ce tannin traverse ainsi les peaux qui s'en pénètrent beaucoup plus promptement que par le procédé ordinaire.

Le cuir le plus fort se trouve ainsi tanné en 30 ou 35 jours au lieu de 12 à 15 mois qu'exige le tannage en fosses.

Les peaux les plus rapprochées du pôle positif sont toujours pénétrées en premier lieu.

*Disposition.* — Le fond des cuves est formé par une plaque unique ou par un assemblage de plaques en charbon de cornue. Un fil de cuivre, entouré de gutta-percha, est fixé à ce fond et remonte le long de la paroi verticale. La surface supérieure est recouverte d'une feuille de zinc à laquelle s'adapte le pôle négatif. Les deux pôles sont en rapport avec une pile ou une machine magnéto-électrique.

Les peaux sont disposées dans cette cuve alternativement avec des couches d'écorces, à la manière ordinaire.

Dans une addition, l'auteur ajoute l'emploi de l'électricité produite par la bobine d'induction.

104316. — *Agglomération des menus ou résidus, tant végétaux que minéraux de toutes sortes.* — PORTALÈS et JAYET, le premier rue de la Servie, 17 ; le deuxième, rue de Montpellier, 63, à Nîmes ; 10 août 1874.



Les matières sont agglomérées avec le liquide suivant, préparé depuis quatre jours. Dans 100 litres d'eau, on fait infuser 1 kilogramme de sel ammoniac, 6 kilogrammes de limaille de fer ou de fonte, 5 kilogrammes de soufre et 5 kilogrammes de boue ferrugineuse ou limon. On pétrit la matière et on la comprime en briquettes.

104332. — *Système de réfrigérant.* — CASTELIN-DAVID, à Mézières (Ardennes); 13 août 1874, et addition du 18 mai 1875.

Appareil réfrigérant pour la bière.

104333. — *Pile électrique au sesquioxyde de fer.* — CLAMOND, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 24 juillet 1874.

Le sesquioxyde de fer hydraté, obtenu par précipitation, est pétri avec du coke et tassé autour d'un cylindre en charbon, servant de pôle positif, placé dans un vase poreux qui plonge dans une solution ammoniacale. Le pôle négatif est formé par un cylindre creux en zinc.

104357. — *Procédé de conservation de la viande et des matières organiques.* — TELLIER, repr. par CASSÉ, 7, rue Lécuse, à Paris; 25 juillet 1874.

Le procédé spécifié dans ce brevet est une combinaison du froid et de la dessiccation.

104360. — *Moyens et appareils pour purifier, carburer et augmenter le pouvoir éclairant du gaz de houille.* — WESTON, repr. par ARMENGAUD jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 23 juillet 1874.

104381. — *Application du verre soluble (silicate de potasse, etc.) combiné soit avec d'autres liquides, soit avec des sels solubles, soit avec des poudres de nature à colorer ou peindre les verres de toutes sortes et de toute nature, unis ou dépolis, ou émaillés, gravés, etc., ainsi que les porcelaines transparentes et toutes les applications à un usage quelconque des verres ou porcelaines traités par ce moyen.* — MIGNOT, 117, boulevard Voltaire; 28 juillet 1874.

104385. — *Fabrication industrielle du gaz riche d'éclairage et de chauffage par la naphthaline et ses congénères.* — SOCIÉTÉ UNIVERSELLE DE FABRICATION DE PRODUITS PROPRES A L'ÉCLAIRAGE ET AU CHAUFFAGE, repr. par DESNOS, 13, boulevard Saint-Martin; 29 juin 1874.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 5 NOVEMBRE 1875.

Présidence de M. Berthelot.

La Société reçoit les envois suivants :

1° *Di alcune proprietà dell' ortofosfato ferrico*, par M. Fausto SESTINI.

2° *Azione del cloruro d'acetile sull' acido santónico e sulla sanlonina*, du même.

3° *Determinazione quantitativa del gruppo atomico  $C^2H^3O$  contenuto nei prodotti acetilsostituiti*, du même.

4° *Mémoire sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques*, par M. P.-A. FAYRE.

5° *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg*, t. XX, feuilles 14 à 21.

6° *Annual Report of the board of Regents of the Smithsonian Institution, Washington*, pour l'année 1873.

7° *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 1865, t. X, 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> livraisons.

8° *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, t. X, 1875.

9° *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 3<sup>e</sup> année, n° 3, juillet et septembre 1875.

10° *Principes de chimie mécanique et moléculaire*, par M. HINRICHS.

11° Un mémoire de MM. SESTINI et DEL TORRE sur les moisissures.

12° Une note de M. PELLET sur le *Mode de décomposition des corps explosifs*.

13° Une note de MM. MATHIEU et URBAIN sur la *Coagulation du sang*.

14° Observation de M. DURRWELL sur l'*Action de la lumière et de l'iode de potassium sur le sucre en dissolution dans l'eau*.

Sur la *Préparation de la binitronaphtaline*, du même.

Sur la *Nature des cendres des tabacs*, du même.

Sur l'*Alpha*, du même.

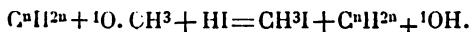
15° Une note de M. FAUSTO SESTINI sur l'*Extraction du soufre dans la Romagne*.

16° Un mémoire de MM. RILLIET et ADOR sur la *constitution de la benzine*.

17° Trois notes de MM. PELLET et CHAMPION :

1° Sur l'*iodure et le chlorure d'azote*; 2° Sur l'*acide nitrocitrique*; 3° Sur l'*emploi de la liqueur de Fehling pour le dosage du sucre*.

M. SILVA rend compte de la suite de ses recherches sur l'action de l'acide iodhydrique sur les éthers mixtes. L'oxyde  $C^3H^5.O.CH^3$  absorbe entre 0 et + 4 degrés le gaz acide iodhydrique; de l'iode se dépose et il se forme un mélange d'iodures de méthyle et d'isopropyle. Ce dédoublement n'étant pas celui que devait faire prévoir l'équation



(*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 325), que l'auteur a établie pour d'autres éthers, il a dû supposer la formation préalable de l'alcool allylique. C'est en effet ce qui a lieu; à la température à laquelle se fait l'expérience, l'alcool allylique aussi bien que l'iodure d'allyle sont transformés en iodure d'isopropyle par le gaz iodhydrique.

M. Silva étudie en ce moment l'action du gaz iodhydrique sur des composés de la formule  $C^3H^{2n}XO.O.CH^3$  et  $C^3H^{2n-1}XY.O.CH^3$ ; à cet effet, il a fixé ICl sur l'oxyde  $C^3H^5.O.CH^3$  qu'il a traité par HI; il se produit de l'iodure de méthyle et des composés dont l'auteur se réserve l'étude.

La combinaison  $CH^3Cl.O.CH^3$ , décrite récemment par M. Friedel, traitée par HI donne un dérivé que fournit également l'acétate de méthyle monochloré.

M. A. Henninger rend compte d'un travail de M. BREMER sur les acides maliques actifs.

M. TSCHERNIAK expose les résultats que lui a fournis l'action du chlorure de chaux sur le chlorhydrate d'éthylamine.

M. Ernest HARDY communique les résultats de son étude sur le Jaborandi, *Polycarpus pinnatus*.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Réponse aux objections de M. A. Gautier relatives au rôle de l'acide carbonique dans la coagulation spontanée du sang ; par M. E. MATHIEU et V. URBAIN.

M. A. Gautier, dans un mémoire présenté à la Société chimique, le 21 mars dernier, a étudié l'influence que le sel marin exerce sur la coagulation du sang. Il a montré notamment que du sang contenant 4 pour 100 de chlorure de sodium ne se coagule pas spontanément à une température de 8°, et que la liqueur, filtrée pour en séparer les globules, peut être traversée par un courant d'acide carbonique sans qu'elle présente de caillots, tandis qu'après une addition d'eau on la voit se prendre en masse ; expériences, dit l'auteur, « qui ne semblent point favorables à la théorie de MM. Mathieu et Urbain. »

Dans cette expérience, le sang est soumis à deux influences simultanées : celle du froid et celle du chlorure de sodium, qu'il nous faut examiner séparément.

L'expérience de M. Gautier, en effet, ne réussit pas lorsqu'on opère à une température supérieure à 10°, à moins que le liquide sanguin n'ait été saturé de sel marin. Du sang pris à l'abattoir, renfermant 5 pour 100 de chlorure de sodium, était complètement coagulé en moins d'un quart d'heure par une température estivale de 25 à 30° ; on pouvait renverser le flacon qui le contenait sans répan tre aucun liquide. Le même, additionné de 10 et 20 pour 100 de sel, était coagulé partiellement ; enfin une quatrième portion saturée du même sel restait fluide, et un courant d'acide carbonique en la traversant n'y déterminait aucun coagulum.

Nous croyons pouvoir expliquer l'inactivité de l'acide carbonique dans cette circonstance par la faible solubilité de ce gaz dans une solution saturée de sel marin. Le tableau suivant reproduit quelques chiffres représentant la quantité d'acide carbonique dissous par des solutions diversement concentrées de chlorure de sodium ; la solubilité diminue à mesure que la concentration est plus grande. Nous y avons joint les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de phosphate de soude. Cette seconde

série montre l'affinité considérable des phosphates pour l'acide carbonique, sels qui existent en proportion notable dans les globules sanguins, associés à l'hémoglobine, et qui rendent compte de la grande affinité présentée par les hématies pour l'acide carbonique comme pour l'oxygène.

|                                                                                                                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 100 <sup>cc</sup> d'une solution saturée, contenant 93 o/o de NaCl, ont dissous à 21-26 <sup>cc</sup> , 51 de CO <sub>2</sub>                                |            |
| 100 <sup>cc</sup> de la même, étendue d'eau de $\frac{1}{4}$                                                                                                 | 27 35,8    |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{1}{2}$                                                                                                                            | 18 48,4    |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{3}{4}$                                                                                                                            | 9 62,5     |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{7}{8}$                                                                                                                            | 4,5 70,2   |
| 100 <sup>cc</sup> eau distillée                                                                                                                              | 80         |
| 100 <sup>cc</sup> d'une solution saturée contenant 22 o/o de $\text{PHOS}_2\text{NaOH} + 2\text{H}$ ont dissous à 21-30 <sup>cc</sup> , 7 de CO <sub>2</sub> |            |
| 100 <sup>cc</sup> de la même étendue d'eau de $\frac{1}{4}$                                                                                                  | 16,5 437,8 |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{1}{2}$                                                                                                                            | 11 377,8   |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{3}{4}$                                                                                                                            | 5,5 263,7  |
| 100 <sup>cc</sup> — $\frac{7}{8}$                                                                                                                            | 188,9      |

On peut, il est vrai, objecter que l'acide carbonique, sous forme de courant, malgré sa faible solubilité dans les solutions concentrées de sel marin, devrait agir sur les substances qui s'y trouvent en dissolution et qui présentent une certaine affinité pour ce gaz. Mais l'expérience prouve qu'il n'en est rien et que la non-précipitation de la fibrine dans ces conditions ne constitue pas un fait isolé : une solution de globuline, qui est coagulée à la température ordinaire par l'acide carbonique, cesse de l'être lorsqu'on ajoute à la liqueur une certaine proportion de chlorure de sodium. L'eau de chaux elle-même n'est plus précipitée par l'acide carbonique lorsqu'on l'additionne de  $\frac{3}{4}$  de son volume d'une solution saturée de sel marin. Mais vient-on à étendre d'eau le liquide, l'influence du sel s'affaiblit et la combinaison peut se produire.

Reste à examiner l'influence d'un abaissement de la température. On sait depuis longtemps que le froid seul peut empêcher la coagulation du sang ; en se plaçant au point de vue du résultat de nos expériences, il semble que l'affinité de l'acide carbonique pour la substance fibrineuse diminue avec la température. On s'explique dès lors qu'en soumettant tout à la fois le sang à un abaissement de température et en y ajoutant du chlorure de sodium, la proportion de ce sel, nécessaire pour faire obstacle à l'action de l'acide carbonique, n'aura plus besoin d'être aussi considérable. Or, ce n'est point là une pure hypothèse, une expérience bien simple vient appuyer cette interprétation : nous avons

dit tout à l'heure que de l'eau de chaux devait être additionnée des  $\frac{3}{4}$  de son volume d'une solution saturée de sel marin pour que l'acide carbonique ne la précipite pas à une température de  $21^{\circ}$  ; si l'on opère dans les environs de zéro, il suffit d'employer  $\frac{1}{4}$  de la même solution pour constater l'absence de précipité.

Nous pensons donc pouvoir maintenir nos conclusions antérieures : *« L'acide carbonique est la cause de la coagulation spontanée du sang et, pendant la vie, la fibrine dissoute dans le plasma n'est pas coagulée parce que le gaz acide, de même que l'oxygène, est combiné aux globules rouges. »*

**Sur la constitution de la benzine; par MM. A.-A. RILLIET  
et E. ADOR.**

Nous avons cherché à remplacer dans les produits d'addition de la benzine l'élément halogène par le groupe COOH, espérant arriver ainsi à l'un des acides bibasiques connus, ce qui aurait montré de quelle manière les atomes de carbone sont liés entre eux dans la benzine.

Nous avons vainement cherché à obtenir purs les produits d'addition bromés ou chlorés de la benzine. Ils sont peu stables et, si on cherche à les distiller, il se dégage en abondance des vapeurs d'acides bromhydrique ou chlorhydrique ; on obtient ainsi des produits de substitution, même si l'on opère dans le vide ; en dissolution dans un grand excès de benzine, ils se décomposent spontanément en noircissant.

Nous avons essayé toutes les méthodes pour obtenir des produits d'addition chlorés, celle qui nous a paru la meilleure consiste à faire passer un courant de chlore, au soleil, dans de la benzine refroidie à  $4^{\circ}$  environ, pure et sans addition d'iode ; on obtient ainsi surtout de l'hexachlorure ( $C^6H^6Cl^6$ ) et fort peu de produits moins chlorés qui, du reste, par les traitements subséquents, ne nous ont pas fourni de quantité appréciable d'acides bibasiques. Nous avons donc dû renoncer aux produits chlorés.

Quant aux produits bromés, la méthode qui nous a paru devoir être préférée pour leur préparation consiste à ajouter peu à peu du brome à de la benzine refroidie jusqu'à cristallisation et placée au soleil. Nous traitions, en général, 200 grammes de benzine par 6 grammes de brome ; ces 6 grammes sont absorbés assez rapidement et le dégagement d'acide bromhydrique est insigni-

flant. Le produit est immédiatement lavé avec soin, séché sur du chlorure de calcium et employé, autant que possible, dans les 24 heures.

Après avoir essayé plusieurs méthodes différentes pour remplacer dans les produits ainsi obtenus l'élément halogène par les groupes  $\text{CH}^3$  ou  $\text{C}^2\text{H}^5$ , nous nous sommes arrêtés de préférence à l'action du zinc-éthyle. 200 grammes du produit ci-dessus étaient traités par 4,5 grammes de zinc-éthyle ; l'action est faible à froid ; nous chauffons à ébullition pendant 20 heures environ. L'excès de benzine était ensuite distillé avec soin et ce qui passe au-dessus de  $110^\circ$ , oxydé par le mélange ordinaire de bichromate de potasse, d'eau et d'acide sulfurique.

L'oxydation n'a lieu que lentement ; même au bout de 36 heures elle n'est pas achevée. On chasse alors par un courant de vapeur d'eau l'excès du liquide organique, que l'on peut immédiatement traiter par un nouveau mélange oxydant. Le produit de l'opération est filtré ; le liquide, traité par l'éther, ne lui abandonne que des traces d'acide benzoïque et d'acide isophtalique. Quant au solide resté sur le filtre, on le fait bouillir avec de la soude, on filtre et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité renfermant cinq acides.

Le précipité est repris en entier par l'eau, et l'on porte le tout à l'ébullition pendant quelques heures pour chasser l'acide benzoïque qui se trouve dans le mélange. On filtre à chaud ; l'acide isophtalique presque pur se trouve dans le liquide ; pour le purifier et le séparer des acides benzoïques bromés qui lui sont mélangés, on le redissout, après cristallisation, deux fois dans une petite quantité d'eau. L'acide ainsi obtenu est blanc, amorphe, se sublimant et fondant au-dessus de  $280^\circ$  ; il ne renferme pas de brome et son sel de baryte, très-soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles. Les eaux-mères de cet acide n'abandonnent à l'éther que des traces d'un acide fondant au-dessus de  $280^\circ$ , et, par conséquent, point d'acide phtalique (p. f.  $175^\circ$ ).

Quant à la portion qui ne s'est pas dissoute dans l'eau en purifiant l'acide isophtalique, on la traite par l'éther qui dissout les acides bromobenzoïques pouvant s'y trouver, et laisse comme résidu un acide amorphe, jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'éther et ne renfermant pas de brome. Cet acide se sublime partiellement sans fondre au-dessus de  $300^\circ$  et son sel de baryte se dissout très-difficilement dans l'eau. L'éther, qui doit renfermer

les acides bromés, laisse en effet un résidu contenant du brome, commençant à fondre à 170°, complètement fondu seulement à 280°.

Comme l'acide monobromobenzoïque 1, 2 (p. f. = 137°, 5) forme avec la baryte un sel facilement soluble dans l'eau, tandis que les sels de baryte des deux autres acides monobromobenzoïques sont très-peu solubles ; nous avons préparé le sel ammoniacal de notre mélange d'acides bromés, puis précipité par le chlorure de baryum. Le liquide filtré, acidifié, et repris par l'éther ne lui abandonne que des traces d'acide. Le sel de baryte est repris par l'eau chaude ; la portion qui se dissout le plus facilement, étant acidifiée, donne un acide fondant mal vers 160° (acide bromobenzoïque 1, 3, p. f. = 155).

En résumé, l'oxydation nous a fourni cinq acides : de l'acide benzoïque, provenant de la monobromobenzine ; deux acides monobromobenzoïques, fondant au-dessus de 160° ; de l'acide isophtalique, et de l'acide téréphtalique, provenant des deux dibromobenzines 1, 3 (liquide), 1, 4 (p. f. = 89°). En revanche, nous ne trouvons pas trace d'un acide monobromobenzoïque 1, 2 (p. f. = 137°, 5), ni d'acide phtalique (p. f. = 175°).

Ce résultat, contraire à celui que nous attendions, peut cependant s'expliquer en recourant à l'hypothèse de Kekulé.

La première idée qui nous vint à l'esprit c'est qu'en bromant la benzine nous avions obtenu des produits de substitution, c'est-à-dire deux dibromobenzines isomères et non pas un produit d'addition ; cependant la température à laquelle nous avons opéré, vers 4°, le peu de brome employé et le peu de temps qu'ils réagissent l'un sur l'autre, semblent être peu favorables à une telle supposition. De plus, on n'a jamais obtenu la dibromobenzine 1, 3 par la bromuration directe de la benzine ; c'est, au contraire, un mélange de 1, 4 et de 1, 2 que l'on obtient dans ce cas, mélange qui devrait fournir de l'acide phtalique, acide dont nous avons constaté l'absence. Nous avons fait néanmoins quelques expériences directes afin de nous assurer que nous n'avions pas eu affaire à des produits de substitution bromés. La présence des produits d'addition est déjà suffisamment indiquée par le dégagement d'acide bromhydrique qui accompagne toujours en abondance la distillation de la benzine bromée dans les circonstances que nous avons indiquées. D'un autre côté, si l'on détruit dans la benzine traitée par le brome les produits d'addition au moyen de la potasse alcoolique à chaud,

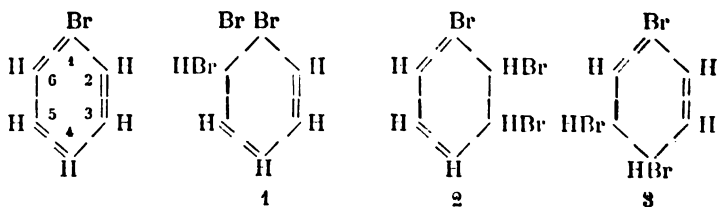


et que l'on fasse réagir successivement sur le produit de cette réaction le zinc-éthyle et le mélange oxydant cité plus haut, on n'obtient que de l'acide benzoïque sans trace d'acides dicarbonés (acides isophtalique, phtalique, etc.). On n'obtient pas davantage de ces acides en soumettant au même traitement la bibromobenzine solide (p. f.  $= 89^\circ$ ), ni celui qui dérive de l'aniline bibromée bouillant de  $215-220^\circ$ .

Ajoutons encore que Meyer et Stüber n'ont pas réussi à remplacer dans la bibromobenzine le brome par les groupes  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$  en suivant la méthode de Filtig, tandis qu'en traitant par l'iodure d'éthyle et le sodium, au bain-marie, une certaine quantité de produits d'addition bromés de la benzine, on obtient ensuite, par l'oxydation, les acides téréphtalique et isophtalique et pas d'acide phtalique.

On peut conclure de ce qui précède que nous nous trouvons donc bien en présence de produits d'addition bromés, et non pas de produits de substitution ; mais alors comment se fait-il que l'on obtienne, par le traitement indiqué ci-dessus, de l'acide isophtalique, de l'acide téréphtalique, mais pas d'acide phtalique ? Aucune formule de constitution de la benzine ne peut *directement* en rendre compte, mais on peut peut-être expliquer ce fait en admettant que c'est la monobromobenzine qui, au moment où elle se forme, fixe 2 atomes de brome.

Cette addition, en partant de l'hypothèse de Kekulé, peut avoir lieu de trois manières.



On peut admettre qu'en chauffant les produits d'addition ainsi formés avec du zinc-éthyle, une molécule d'acide bromhydrique se sépare, on aurait alors des benzines bibromées qui, au moment où elles se forment, réagiraient sur le zinc-éthyle ou l'iodure d'éthyle en présence de sodium. La formule 1 fournirait un carbure d'hydrogène ne pouvant donner par l'oxydation que de l'acide phtalique ou l'acide bromé correspondant. D'après la formule 2 on

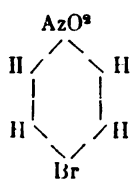
aurait un mélange d'acides phtalique et isophtalique ; la formule <sup>3</sup> fournirait les acides isophtalique et téréphtalique, mais pas d'acide phtalique. Les deux atomes de brome auraient été s'additionner aux deux atomes de carbone les plus éloignés de celui qui était déjà bromé, l'addition se faisant toujours à deux atomes voisins.

Nous croyons qu'aucune autre formule de la benzine ne peut aussi bien rendre compte de cette réaction.

Il doit cependant aussi se former des produits d'addition bibromés de la benzine ayant la position 1, 2, mais en perdant facilement une molécule d'acide bromhydrique, ils ne fournissent plus que de l'acide benzoïque par le traitement subséquent.

D'un autre côté, si les choses se passent bien de cette façon, comment se fait-il qu'en traitant la benzine par une plus grande quantité de brome qu'il n'est nécessaire pour obtenir la monobromobenzine on obtienne, comme produit accessoire, de petites quantités de bibromobenzine 1, 2, bouillant vers 219° et donnant la nitrobibromobenzine fondant à 58°, et comme produit principal, de la bibromobenzine 1, 4, fondant à 89° et donnant la nitrobibromobenzine fondant à 84°, tandis qu'on n'obtient pas de bibromobenzine 1, 3, bouillant vers 215° ? Faut-il admettre que la bibromobenzine obtenue par Riess, et bouillant à 219°, aurait la constitution 1, 3, quoique les recherches de V. Meyer et Stüber s'y opposent ; ou bien, ce qui est plus probable, l'action du brome à chaud n'est-elle pas la même que l'action du brome à froid, les produits de substitution ne provenant pas de la décomposition des produits d'addition ?

Pour résoudre en partie cette question nous cherchons à produire la bibromobenzine 1, 2, en partant d'un corps dont la constitution soit connue, comme la nitrobromobenzine 1, 4, fondant à 125°. — Si on peut parvenir à la bromer, il est probable que le nouvel atome de Br se placerait à côté de celui qui se trouve déjà dans la molécule. En remplaçant ensuite le groupe  $AzO^2$  par



H on obtiendrait la bibromobenzine 1, 2. — La réaction ne commence que vers 200° et elle est complexe ; nous n'avons pu encore en isoler tous les produits. — Nous cherchons aussi à remplacer dans la nitrobromobenzine 1, 2 (p. f. = 37°) le groupe  $AzO^2$  par Br en chauffant en tubes scellés la nitrobromobenzine, du brome et de l'acide benzoïque, de manière à avoir de l'acide bromhydrique naissant. En éliminant par la soude les acides et l'excès de brome, on obtient une huile passant à l'é-

bullition en grande partie entre 215-230° ne renfermant plus que peu d'azote et qui est probablement en majeure partie de la bibromobenzine 1, 2. — Nous continuons nos recherches dans ce sens en essayant aussi d'arriver à la bibromobenzine 1, 2, par les phénylène-diamines bromées.

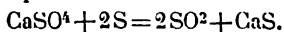
**Sur l'extraction du soufre; par C. Fausto SESTINI.**

Visitant, il y a quelques années, en Romagne, une minière de soufre, j'aperçus un ouvrier qui enlevait avec soin les cristaux de gypse accompagnant le minéral qui devait être introduit dans le *doppione* (c'est ainsi qu'on appelle le four composé d'une double rangée de pots). Comme je demandai à cet ouvrier la raison pour laquelle il mettait tant de soins à cette opération : « Vous devez savoir, monsieur, me répondit-il, que *dans le doppione le plâtre mange le soufre.* » L'ouvrier avait fait son devoir, il me restait à faire le mien en déterminant les raisons d'une pratique dictée par l'expérience.

Lorsqu'on chauffe dans un long tube, au bain d'huile, un mélange de soufre et de plâtre bien pulvérisé, le soufre commence par fondre entre 115 et 120° et le plâtre monte à la surface. Si l'on maintient le mélange à cette température pendant une heure, on voit se soulever quelques bulles de vapeur d'eau qui se condensent sur les parois froides du tube. Si la température dépasse 130°, la production de vapeur est telle, qu'il se produit une espèce d'effervescence; en même temps se manifeste une légère odeur d'hydrogène sulfuré. Lorsque la température atteint 165°, la production de vapeur vient presque à manquer, le soufre commençant à devenir visqueux en empêchant ainsi le libre départ de l'eau.

Si l'on chauffe le mélange de soufre et de plâtre dans un creuset de porcelaine couvert, jusqu'à 450°, point d'ébullition du soufre, il se dégage de l'anhydride sulfureux, et quand tout le soufre a disparu, le résidu renferme du sulfure de calcium.

Les phénomènes qui se produisent entre le soufre et le plâtre sont donc multiples : 1° à 130°, le plâtre perd toute son eau de cristallisation et devient anhydre; 2° vers 444°, le soufre réduit le sulfate de calcium qui se transforme en sulfure :



Ces deux phénomènes se produisent évidemment toutes les

fois qu'on extrait le soufre par distillation, comme cela se pratique spécialement dans la Romagne. Mais dans les *calcaroni*, dans lesquels il suffit que le soufre se liquéfie pour s'écouler, la réduction du sulfate de calcium en sulfure ne devrait pas se produire. Par conséquent c'est l'élimination de l'eau unie au plâtre qui serait la raison pour laquelle le plâtre nuit à l'extraction du soufre en Sicile. C'est justement l'opinion de M. l'ingénieur Lor. Parodi, qui dit dans son ouvrage *Sull' estrazione dello zolfo in Sicilia* :

« Les minerais à gangue gypseuse donnent de très-mauvais résultats au *calcarone* parce que le plâtre, vers 120°, c'est-à-dire avant la fusion complète du soufre, abandonne complètement l'eau combinée, et la consommation du soufre brûlé (employé comme source de chaleur) augmente dans ce cas de toute la quantité nécessaire pour volatiliser cette eau. »

Il ne faudrait pourtant pas admettre que la réduction du sulfate de calcium soit entièrement nulle dans le système des *calcaroni*. Dans certaines parties du *calcarone*, en effet, la température s'élève au-dessus du point de fusion du soufre, tellement qu'une portion de ce métalloïde se volatilise, comme le démontrent les sublimations qui s'observent à la partie supérieure du *calcarone*. Cette formation de vapeur de soufre doit, du reste, aider beaucoup à la distribution de la chaleur dans l'intérieur du *calcarone* qui, étant formé de substances terreuses, offre peu de conductibilité pour la chaleur et ne s'échaufferait que dans les parties directement en rapport avec le soufre enflammé.

Je pense, en résumé, que dans les *doppioni* de la Romagne, plus que dans les *calcaroni* de Sicile, une partie du plâtre doit toujours être réduite en sulfure et que, par conséquent, une partie du soufre doit être brûlée par l'oxygène que perd le plâtre.

Dans les *calcaroni*, aussi bien que dans les *doppioni*, le soufre est plus souvent en contact avec du carbonate de calcium qu'avec du plâtre. Il m'a donc semblé utile d'examiner l'influence que peut avoir ce carbonate sur l'extraction du soufre. Lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de marbre de Carrare bien pulvérisé, il se dégage une grande quantité de gaz carbonique lorsque la température se rapproche du point d'ébullition du soufre. Le résidu contient une assez forte proportion de sulfure de calcium.

Pour connaître lequel des deux sels, sulfate ou carbonate, peut donner naissance à la plus forte proportion de sulfure de calcium,

j'ai fait deux mélanges : l'un de 100 grammes de soufre et 100 grammes de sulfate de calcium anhydre ; l'autre de 100 grammes de soufre et de 100 grammes de carbonate de calcium. Ces mélanges furent chauffés dans des creusets de porcelaine jusqu'à volatilisation complète du soufre libre. Le résidu fut décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'hydrogène sulfuré dégagé fut reçu dans une solution alcaline d'arsénite de sodium ; l'addition de HCl à cette solution en séparait ensuite le soufre à l'état de  $\text{As}_2\text{S}_3$ . J'ai trouvé dans le premier creuset (sulfate) 0<sup>sr</sup>063 de sulfure de calcium ; dans le second (carbonate) 2<sup>sr</sup>081, soit 33 fois plus pour le carbonate que pour le sulfate.

|                                                                                            | 1        | 2        | 3 (a)    | 4        | 5 b)     | 6 (c)    | 7        | 8        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Eau hygroscopique.....                                                                     | 1,311    | 0,380    | 0,002    | 5,618    | 0,559    | 0,413    | 2,254    | 3,115    |
| Soufre avec traces de matières organiques.....                                             | 10,631   | 0,131    | 0,376    | 0,671    | 0,703    | 9,376    | 51,302   | 1,088    |
| Oxyde de calcium.....                                                                      | 47,173   | 45,145   | 43,885   | 41,070   | 46,365   | 48,686   | 16,557   | 16,388   |
| — magnésium.....                                                                           | 0,513    | 0,015    | 0,553    | 0,506    | 6,867    | 0,376    | traces   | traces   |
| — fer.....                                                                                 | 0,202    | 0,870    | 0,771    | 0,776    | 1,511    | traces   | traces   | 1,680    |
| Anhydride carbonique.....                                                                  | 31,475   | 30,700   | 30,386   | 13,912   | 39,111   | 33,400   | 1,372    | 1,704    |
| — sulfurique.....                                                                          | 3,437    | 12,120   | 11,575   | 21,333   | 4,873    | 0,981    | 31,930   | 24,314   |
| Silice et silicates.....                                                                   | 0,405    | 7,712    | 6,284    | 14,653   | 6,831    | 0,634    | 3,970    | 49,257   |
| Pertes climatiques non dosées.....                                                         | 5,490    | 2,735    | 3,677    | 3,190    | 5,107    | 1,057    | 2,735    | 1,887    |
| Matières solubles dans l'eau distillée.....                                                | 100,000  | 100,000  | 100,000  | 100,000  | 100,000  | 100,000  | 100,000  | 100,000  |
| EN CENT GRAMMES                                                                            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Sulfate de calcium (avec traces de sulfures alcalins) et petite quantité de chlorures..... | gr. 1,51 | gr. 1,25 | gr. 1,02 | gr. 1,35 | gr. 2,07 | gr. 1,01 | gr. 3,00 | gr. 2,55 |

a) Ginese vieux ; b) ginese de la Société milanaise ; c) ginese frais jaune.

Il suit de là que, dans le *doppione*, le carbonate calcaïque devrait, pour employer le langage de l'ouvrier romagnol, *manger* le soufre bien plus volontiers que ne le fait le plâtre. En effet, dans les résidus de l'extraction du soufre, qu'en Sicile on nomme *ginese*, on trouve toujours des sulfures alcalins et de calcium résultant de l'action du soufre sur le sulfate et sur le carbonate calcaïques.

Qu'il me soit permis d'ajouter quelques mots relativement au *ginese* qui s'est accumulé en quantité considérable dans les minières du gouvernement, en Sicile. On s'est adressé récemment à la *Station agricole de Rome*, que j'ai l'honneur de diriger, afin de savoir quel parti on pourrait tirer de ces résidus pour l'agriculture. La demande était accompagnée de huit échantillons de cette matière, mais la plupart sans aucune indication, de sorte que j'ai dû me borner à les numérotter au hasard.

L'analyse quantitative a été confiée à M. l'assistant David Misani.

Les résultats de l'analyse font voir :

1) Que certains *ginese* contiennent beaucoup de soufre, 10,361; 9,376, et même 51,302 % (n° 1, n° 6, n° 7), et d'autres très-peu (gr. 0,131 à gr. 1,998 %).

2) Que quelques-uns contiennent beaucoup de sulfate de calcium et d'autres peu ; en général, ceux qui offrent peu de soufre contiennent beaucoup de sulfate de calcium.

3) Que dans tous prédomine le carbonate de calcium.

4) Que parmi les matières solubles on trouve des sulfures.

N'ayant point de renseignements suffisants, je ne puis me former une juste idée de l'importance que peut réellement avoir l'immense quantité de *ginese* que possèdent les minières du gouvernement ; je me borne à faire ces deux observations :

a) En général, le *ginese* pourrait enrichir de carbonate et de sulfate de calcium les terres cultivables, particulièrement celles qui sont destinées à la culture des prêtres artificiels faite avec des légumineuses.

b) Le *ginese* contenant une forte dose de soufre pourrait être employé, étant pulvérisé, pour le soufrage des vignes.

(Du laboratoire de la *Station agricole de Rome*.)

**Les moisissures qui naissent et se développent sur les matières organiques s'assimilent-elles l'azote de l'air atmosphérique ?**  
par MM. F. SESTINI et J. DEL TORRE.

Lorsque les matières d'origine organique sont abandonnées à l'air humide et pas trop froid, il s'y développe presque toujours certaines végétations cryptogamiques qui produisent des changements assez notables dans les matières elles-mêmes et assez souvent il semble qu'elles les détruisent entièrement. Ceci ad- vient particulièrement pour les substances employées comme fu- mier, même quand elles sont mêlées à la terre arable. Bineau avait remarqué que les nitrates et les sels ammoniacaux contenus dans les eaux putrides disparaissent sous l'influence des petites végétations cryptogamiques. M. Boussingault s'est proposé de re- chercher si l'azote atmosphérique intervient dans le développe- ment des mycodermes. Les expériences instituées à cet effet en 1860 et qui se trouvent consignées dans le recueil des mémoires de M. Boussingault, intitulé : *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. II, p. 340 à 346, conduisirent l'illustre savant à reconnaître que, dans la végétation des moisissures, il n'y a pas acquisition d'azote, mais plutôt une légère perte de cet élément au sein du liquide dans lequel se sont développés les myco- dermes.

Lehmann avait déjà observé que les champignons exhalent du gaz ammoniac. De son côté, M. Boischode, en 1873, constatait que ce gaz est un produit normal de la vie de ces cryptogames. Enfin, M. J. Selmi, prié par l'illustre professeur J.-B. Ercolani de Bologne, de rechercher si les moisissures possèdent la faculté de fixer l'azote atmosphérique, reconnut qu'elles peuvent appor- ter un accroissement d'azote dans le terrain où elles végètent. Il reconnut à ces végétations la propriété de produire de l'hydro- gène naissant, et attribua à cette faculté la cause très-probable de l'émission d'ammoniaque libre.

Au nombre des questions soumises l'année dernière à la *Station agronomique de Rome* se trouvait celle de savoir si les engrais perdent de l'azote en moisissant ou si, au contraire, ils fixent l'azote atmosphérique.

Pour répondre à cette question, nous avons répété les expé- riences de M. Boussingault, en variant les conditions. Ce savant, en effet, a opéré uniquement sur les moisissures qui se

développent dans le petit-lait acide. Comme cette condition d'acidité ne se rencontre que très-rarement dans le sol, on a fait végéter les moisissures dans un milieu très-acide pour comparer les résultats avec ceux fournis par d'autres moisissures vivant dans des conditions analogues à celles que présente la fumier incorporé à la terre arable.

Le 21 juin, on fit coaguler du lait par l'acide acétique, on sépara la caséine par filtration. Une partie du petit-lait fut additionnée d'un peu d'acide oxalique, puis évaporée au bain-marie, séché, à 110° puis exposée sous une cloche en présence d'acide sulfurique. Une autre portion fut mêlée avec de la terre argileuse fine et desséchée. Une troisième portion fut mêlée avec de la poudre de marbre bien sèche; une quatrième enfin fut laissée telle quelle. Ces trois dernières portions furent abandonnées à la moisissure sous des cloches communiquant par une tubulure avec l'air extérieur.

Le 25 juillet, on ajouta à la portion mêlée à la terre argileuse une quantité d'acide oxalique égale à celle ajoutée à la première portion du petit-lait. Pendant ce mélange, on s'aperçut que les moisissures s'étaient développées sous la surface, et on crut devoir les laisser se développer encore quelque temps.

Le 23 août, la végétation était bien développée sur le petit-lait; on voyait seulement une moisissure blanche formée d'un assemblage de cellules allongées contenant deux ou trois nuclées. Sur la terre et sur le marbre imprégnés de petit-lait s'apercevait une moisissure du genre *Penillium* d'abord blanche, puis devenant successivement verte et brune. Le papier de tournesol n'accusait une réaction vraiment acide que pour le petit-lait seul. Le petit-lait imprégnant la terre présentait une légère réaction alcaline; cette réaction alcaline était plus prononcée sur le marbre.

On ajouta ensuite de l'acide oxalique aux essais qui n'en avaient point encore reçu; on fit dessécher toutes les portions à 110° et dans toutes, y compris la première, exempte de moisissures, on détermina l'azote. Voici le résultat des analyses. Les résidus desséchés pesaient :

|                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Résidu de 100 <sup>cc</sup> . de petit-lait non moisi .....                        | 5 <sup>gr</sup> . 917 |
| — — — — — moisi.....                                                               | 2 274                 |
| 100 grammes de terre avec le résidu de 80 <sup>cc</sup> . de petit-lait moisi..... | 102 180               |
| 200 grammes de marbre avec le résidu de 80 <sup>cc</sup> de petit-lait moisi.....  | 203 466               |



On détermina aussi l'azote contenu dans la terre et dans le marbre, ce dernier en était complètement privé.

*Détermination de l'azote.* — Les déterminations furent faites par la méthode volumétrique; on employait l'acide sulfurique normal contenant 49 grammes d'acide sulfurique par litre et une solution de saccharate de chaux dont il fallait 36<sup>cc</sup>, 6 pour saturer 10<sup>cc</sup>. de solution acide.

Les résultats furent les suivants :

|                                      |                            | SUBSTANCE<br>employée. | SACCHARATE<br>de chaux. | AZOTE<br>correspond.   |
|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
|                                      |                            | gr.                    | cc.                     |                        |
| Terre.....                           | 1 <sup>re</sup> Expérience | 20,000                 | 2,0                     | 0,007640               |
|                                      | 2 <sup>e</sup> —           | 20,000                 | 1,8                     | 0,006876               |
| Petit-lait non moisi.....            | 1 <sup>re</sup> —          | 2,255                  | 4,7                     | 0,017190               |
|                                      | 2 <sup>e</sup> —           | 3,024                  | 5,9                     | 0,025380               |
| Petit-lait moisi.....                | 1 <sup>re</sup> —          | 0,788                  | 4,2                     | 0,016138               |
|                                      | 2 <sup>e</sup> —           | 1,126                  | 6,2                     | 0,023684               |
| Terre avec petit-lait moisi.         | 1 <sup>re</sup> —          | 25,423                 | 4,8                     | 0,018336               |
|                                      | 2 <sup>e</sup> —           | 22,530                 | 4,3                     | 0,016426               |
| Marbre avec petit-lait<br>moisi..... | 1 <sup>re</sup> —          | 56,173                 | 2,7                     | 0,010314               |
|                                      | 2 <sup>e</sup> —           | 50,417                 | 2,4                     | 0,0091 <sup>er</sup> 8 |

*Azote correspondant à 100<sup>cc</sup> de petit-lait.*

|                                | 1 <sup>re</sup> Expér. | 2 <sup>e</sup> Expér. | Moyenne. | Augment.<br>d'azote. |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|----------|----------------------|
| Petit-lait non moisi .....     | 0,04510                | 0,04469               | 0,04459  |                      |
| — moisi .....                  | 0,04689                | 0,04783               | 0,04736  | 0,00277              |
| Terre et petit-lait moisi..... | 0,04710                | 0,04775               | 0,04742  | 0,00283              |
| Marbre et — —                  | 0,04668                | 0,04598               | 0,04633  | 0,00174              |

Ces résultats suffiraient à établir que les moisissures, loin de la diminuer, augmentent la proportion d'azote dans les corps sur lesquels elles se développent; mais ils ne permettent pas une réponse péremptoire à la question de savoir si elles transforment l'air atmosphérique en ammoniaque.

Toutefois, si l'on considère que l'augmentation d'azote était la plus forte avec le petit-lait à réaction acide et par la terre imbibée de petit-lait un mois avant la fin de l'expérience, et que le marbre imprégné de petit-lait avait contracté une réaction alcaline, nous sommes portés à croire que la légère augmentation d'azote accusée après la moisissure provient plutôt de l'absorp-

tion de l'aminoniaque atmosphérique que de l'assimilation directe de l'azote.

**Sur le jaborandi (*Polycarpus pinnatus*); par M. E. HARDY.**

On a désigné diverses plantes sous le nom de jaborandi. L'une d'elles, introduite en Europe par M. le docteur Coutinho, est remarquable par ses propriétés physiologiques. Elle a été reconnue par M. Baillon comme appartenant à la famille des Rutacées, le *Polycarpus pinnatifolius* ou *Polycarpus pinnatus*, et décrite complètement par M. Planchon. Une infusion de 4 grammes de feuilles produit chez l'homme une augmentation considérable de la sueur et de la sécrétion salivaire. MM. Hardy et Ball ont constaté que sous son influence, il y avait diminution de la quantité d'urée excrétée par l'urine, et augmentation de l'urée contenue dans la sueur. (*Société de biologie*, 7 novembre 1874.) Cette plante a une composition chimique complexe ; ses feuilles et ses tiges fournissent principalement un alcaloïde, la polycarpine, et une huile essentielle particulière.

La polycarpine est la partie active de la plante. Elle peut être extraite par diverses méthodes ; le procédé suivant donne des résultats avantageux : on fait successivement un extrait aqueux, puis un extrait alcoolique des feuilles et des tiges, on reprend par l'eau, on précipite par l'acétate de plomb ammoniacal, on filtre, on enlève l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, et on recueille ainsi de l'acétate de polycarpine incristallisable. On ajoute à la solution du bichlorure de mercure qui précipite un sel double de mercure et de la polycarpine, et en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution de chlorhydrate de polycarpine. Pour mettre la base en liberté, on décompose le sel par l'ammoniaque en présence d'un excès de chloroforme. Le chloroforme abandonné à l'évaporation, laisse la polycarpine libre. Une manière plus simple pour obtenir la polycarpine consiste à faire une infusion des feuilles de la plante, réduite en consistance sirupeuse, mélanger avec un excès de magnésie, évaporer à sec, reprendre le mélange par le chloroforme, évaporer le chloroforme, reprendre par l'eau ; en plaçant la solution dans le vide, l'eau se dégage, et la base reste à l'état de liberté, sous la forme d'une masse incolore, visqueuse, soluble dans l'eau

et dans l'alcool. La polycarpine donne des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique. Elle produit avec l'acide acétique et l'acide oxalique des combinaisons qui ne paraissent pas cristalliser.

Depuis la publication de ces procédés d'extraction (*Société de biologie*, 8 mars 1875), MM. Duquesnel et Gerrard ont proposé d'autres méthodes ; ils ont obtenu de même un alcaloïde demi-visqueux et des sels cristallisés.

De nombreuses expériences physiologiques faites avec le concours de M. Bochefontaine dans le laboratoire de M. Vulpian, ont montré que la polycarpine a sur le cœur et sur les glandes une action physiologique semblable à celle de l'infusion de jaborandi, et qu'elle possède aussi le même effet antagoniste avec les sels d'atropine.

L'injection d'une solution de polycarpine dans la patte d'une grenouille, dont le cœur a été mis à nu, arrête les mouvements du cœur ; et quand ceux-ci sont presque complètement abolis, il suffit d'introduire du sulfate d'atropine dans la patte saine pour les faire reparaitre de nouveau. Injectée dans les veines d'un chien auquel on a introduit une sonde dans le canal de Warthon, la polycarpine amène en 35 secondes un flot de salive qui s'échappe par la canule pendant plusieurs heures ; l'injection d'un sel d'atropine sous la peau de l'animal arrête en peu d'instants cette sécrétion morbide.

Les feuilles du *Polycarpus pinnatus*, soumises à la distillation avec de l'eau, fournissent une essence qu'il est facile de recueillir à l'aide d'un récipient florentin. 10 kilogrammes de feuilles ont donné 56 grammes d'essence brute.

Soumise à la distillation fractionnée avec l'appareil de M. Wurtz, modifié par MM. Henninger et Lebel, cette essence se sépare en divers produits. La majeure partie passe de 176 à 182°. Le point d'ébullition, non absolument fixe, malgré plusieurs rectifications successives, paraît se fixer cependant d'une manière à peu près constante vers 178°, puis le thermomètre s'élève rapidement, et on recueille un autre liquide incolore dont le point d'ébullition est environ de 250 à 251°. La colonne mercurielle continue à s'élever ; il distille un liquide moins mobile que le précédent, d'une teinte légèrement verdâtre, qui après quelques jours se prend presque en entier en une masse solide, incolore, transparente.

L'essence bouillant à 178°, le polycarpène est un liquide incolore, transparent, plus léger que l'eau. La densité prise avec le dilatomètre de M. Regnault est de 0,852 à 18 °.

Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants : 0<sup>gr</sup>,317 de substance ont fourni 1<sup>gr</sup>,034 d'acide carbonique et 0<sup>gr</sup>,352 d'eau.

|        | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 88,8    | 88,2     |
| H..... | 12,3    | 11,76    |

La densité de vapeur n'a pu être prise par la méthode de M. Dumas. Le carbure d'hydrogène se polymérise sous l'influence de la chaleur, et ne peut être complètement chassé du ballon où se fait l'expérience. Elle a été déterminée avec le concours de M. Henninger par le procédé de M. Hofmann, et a fourni les résultats suivants :

| Trouvé. | Calculé. |
|---------|----------|
| 4,5     | 4,7      |

La composition du carbure d'hydrogène bouillant à 178° est donc représentée par la formule  $C^{10}H^{16}$ , et rentre dans la classe des terpènes.

Ce carbure d'hydrogène dévie la lumière polarisée à droite. Examiné avec l'appareil Laurent, il a donné, pour une longueur de tube de 2 décimètres, une déviation de 2°,07, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire de

$$(\alpha)_D = +1,21$$

*Bichlorhydrate de polycarpène.*  $C^{10}H^{16}.2HCl$ . — Le carbure  $C^{10}H^{16}$  qui forme la plus grande partie de l'essence de Polycarpus, absorbe rapidement l'acide chlorhydrique. A 1,5 centimètres cubes de ce carbure, on ajouta 4 ou 5 fois son volume d'éther, et on y fit passer un courant lent et régulier d'acide chlorhydrique sec, tant qu'il y eut absorption de gaz. Le liquide acquit une teinte brunâtre ; abandonné à l'évaporation à l'air libre, il se prit après quelque temps en une masse de cristaux, laissant à peine un peu de produit liquide. Les cristaux desséchés par expression dans du papier à filtrer pesaient 1 gramme, et étaient légèrement colorés. On les obtint parfaitement incolores en les faisant cristalliser dans l'éther. On recueillit ainsi des cristaux bien définis, fondant à 49 °,5, et qui donnaient à l'analyse les chiffres qui suivent :

0<sup>gr</sup>,163 de matière fournirent 0<sup>gr</sup>,022 de chlorure d'argent.

|           | Trouvé. | Calculé $C^{10}H^{16}.2HCl$ |
|-----------|---------|-----------------------------|
| Chlore... | 31,1    | 33,3                        |

Cette matière cristallisée est donc du bichlorhydrate de polycarpène.

Il était intéressant de déterminer si le bichlorhydrate de l'essence de Polycarpus est identique ou isomérique avec le bichlorhydrate de térébenthine. En mettant un cristal de dichlorhydrate de térébenthine obtenu avec les carbures qui proviennent de la distillation du caoutchouc, et préparé par M. Bouchardat, dans une solution saturée de la substance, on vit la cristallisation se développer rapidement autour du cristal, et tout le liquide se prendre de proche en proche en une masse de cristaux.

On a pu aussi répéter la réaction colorée que M. Riban donne comme caractéristique du bichlorhydrate de térébenthine. On ajouta au bichlorhydrate de l'essence de Polycarpus une trace d'une solution de perchlorure de fer, et en chauffant doucement on vit apparaître une teinte rose qui passa au violet et au bleu.

On avait espéré obtenir le monochlorhydrate  $C^{10}H^{16}.HCl$ , en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'essence, maintenu à une basse température à l'aide d'un mélange réfrigérant. On fit l'expérience sur 5<sup>gr</sup>,4 d'essence refroidie avec de la glace. On vit d'abord le liquide prendre une teinte brune, et après quelque temps se prendre en masse.

La substance se redissout quand on l'abandonne à l'air libre, à la température ambiante. Quelques gouttes de liquide mises sur un verre de montre cristallisent dès qu'on y ajoute un cristal de bichlorhydrate de térébenthène, mais en laissant une certaine quantité d'une matière incristallisable.

Ce composé est donc un mélange de deux chlorhydrates, l'un cristallisé, l'autre liquide qui lui sert de dissolvant.

Pour les séparer l'un de l'autre, on abandonne le mélange à une basse température, on dessèche les cristaux sur du papier buvard, et on le purifie par des cristallisations dans l'éther. Les feuilles de papier buvard sont ensuite épuisées par l'éther, et la solution filtrée fortement colorée en brun donne par évaporation le chlorhydrate liquide.

Les cristaux ne sont point du camphre  $C^{10}H^{16}.HCl$ . Ils fondent à 49°,5. Ils représentent le chlorhydrate décrit plus haut, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

65,155 de matière ont donné 0<sup>gr</sup>,212 de chlorure d'argent.

|           | Trouvé | Calculé $C^{10}H^{16}2HCl$ . |
|-----------|--------|------------------------------|
| Chlore... | 33,9   | 33,3                         |

De plus on a constaté que ces cristaux donnent avec le perchlorure de fer une coloration successivement rose, rouge et bleue, et que leur solution sursaturée cristallise immédiatement dès qu'on y ajoute un cristal de bichlorhydrate de térébenthène.

Le chlorhydrate liquide est un liquide brun difficile à purifier, il a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

0<sup>gr</sup>,158 de matière ont donné 0<sup>gr</sup>,214 de chlorure d'argent.

|           | Trouvé. | Calculé C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> 2HCl. |
|-----------|---------|-----------------------------------------------|
| Chlore... | 34,4    | 33,3                                          |

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Polycarpus donne donc naissance à deux bichlorhydrates, l'un solide, l'autre liquide. Il ne se produit en même temps aucune trace de camphre. On s'en est assuré en chauffant dans une petite cornue le mélange primitif des deux chlorhydrates avec de l'acide azotique fumant, selon le procédé proposé par M. Berthelot. Il se dégagait d'abord des vapeurs rutilantes, on chauffa légèrement, et après le refroidissement, on ne vit apparaître aucun anneau sur le col de la cornue. Il n'y avait pas davantage de matière cristallisée dans la cornue, à la surface du liquide. Cette réaction prouve que les bichlorhydrates ne contenaient aucune trace de camphre.

En résumé, par son point d'ébullition et quelques-uns de ses caractères, l'essence du Polycarpus semble se rapprocher des isotérébenthènes, et elle présente surtout par l'ensemble de ses propriétés une grande analogie avec l'essence de citron.

Je remercie MM. Rigault et Dusart, de l'obligeance avec laquelle ils m'ont fourni les matériaux nécessaires pour ces recherches.

Ce travail a été fait à l'École de médecine dans le laboratoire de M. Jules Regnaud.

**Dissolution du platine par l'acide sulfurique dans l'opération industrielle de la concentration ; par M. A. SCHUBERT-KESTNER.**

Dans son rapport sur l'Exposition de Londres de 1862, M. A.-W. Hofmann a fait mention d'expériences inédites que je lui avais communiquées. Elles portaient sur l'usure du platine des alambics qui servent à l'évaporation industrielle de l'acide sulfurique, pour amener cet acide à 66° Baumé.

Les chiffres indiqués par M. Hofmann ont paru exagérés à beaucoup de chimistes et d'industriels, qui avaient constaté une diminution moins grande dans le poids des alambics qu'ils avaient employés. Toutefois, depuis lors, j'ai continué mes expériences, et je suis à même, aujourd'hui, de prouver que non-seulement mes premiers nombres n'avaient rien d'exagéré, mais que c'est bien l'acide sulfurique qui agit sur le platine, en dehors de l'action du chlore ou de l'acide hypoazotique, qui peut s'y ajouter dans certains cas. J'explique aussi la cause de la différence des résultats obtenus par les expérimentateurs et comment il se fait que l'usure du platine n'est pas toujours régulièrement la même, alors que ni la qualité du platine ni la pureté de l'acide introduit dans l'appareil n'ont subi de modifications.

Il résulte des observations que j'ai été à même de faire depuis vingt ans, que l'action de l'acide sulfurique sur le platine des alambics varie avec la pureté de l'acide employé et surtout avec la concentration de celui qu'on veut obtenir. Au point de vue de la pureté, la présence de composés nitreux, dans l'acide sulfurique des chambres de plomb, augmente considérablement l'attaque du platine dont l'usure double ou triple, suivant la quantité de ces composés qui se trouvent dans le liquide soumis à la concentration. Au point de vue de la concentration, la dissolution du platine augmente dans de grandes proportions lorsqu'on dépasse l'acide sulfurique ordinaire qui renferme 93 à 95 % d'acide monohydraté : elle est 8 fois aussi forte lorsqu'on prépare de l'acide sulfurique monohydraté (1).

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique des chambres de plomb favorise beaucoup la dissolution du platine. En voici un exemple. De 1858 à 1861, on a concentré de l'acide sulfurique renfermant des composés nitreux dans un alambic en platine dont la chaudière pesait primitivement 40 kilogrammes. L'usure ou la dissolution du platine de la chaudière a été de 12295 grammes, l'acide concentré à la concentration ordinaire (93 à 94 % d'acide monohydraté) a été de 4309 tonnes. Le platine dissous dans l'acide s'est donc trouvé être de 2<sup>sr</sup>,859 par tonne d'acide concentré obtenu.

(1) Dans toutes ces expériences l'acide qui arrivait à l'alambic en platine avait été préalablement concentré jusqu'à 60° Baumé dans des bassines de plomb.

Afin de détruire les composés nitreux, je me suis servi du sulfate d'ammoniaque indiqué par Pelouze. A partir du jour où l'emploi du sulfate d'ammoniaque a été commencé, la dissolution du platine a diminué.

Dans l'année 1862, qui a suivi les trois années où la dissolution avait été considérable, la perte en poids de la chaudière de platine, a été de 2490 grammes pour une production de 1843 tonnes d'acide sulfurique, soit de  $1^{\text{er}},220$  de platine par tonne d'acide concentré obtenu. Ainsi, l'emploi du sulfate d'ammoniaque, qui a détruit les composés nitreux, a fait tomber la consommation du platine de la chaudière, de  $2^{\text{es}},859$  à  $1^{\text{er}},220$  par tonne d'acide concentré.

De 1864 à 1875, la concentration de l'acide sulfurique à 66 degrés commerciaux, dans un alambic dont la chaudière pesait à l'origine 50 kilogrammes, a donné les résultats suivants : au lieu de composés nitreux, l'acide renfermait de l'acide sulfureux.

Platine disparu, 16178 grammes.

Acide concentré obtenu, 17516 tonnes de mille kilogrammes.

Platine dissous par tonne,  $0^{\text{es}},925$ .

Il résulte donc de ces observations, qu'en concentrant dans un alambic en platine de l'acide sulfurique, de manière à l'amener de  $60^{\circ}$  à  $66^{\circ}$  Baumé renfermant environ 94 % d'acide monohydraté, la dissolution du platine de la chaudière est d'environ 1 gramme de métal par 1000 kilogrammes d'acide concentré obtenu; que, lorsque l'acide à concentrer renferme des composés nitreux, la dissolution du platine augmente considérablement, et qu'elle peut aller jusqu'à 2 grammes  $\frac{1}{3}$  à 3 grammes; enfin qu'on atténue considérablement la dissolution due à la présence des composés nitreux, en mélangeant à l'acide destiné à la concentration du sulfate d'ammoniaque en quantités suffisantes pour détruire les composés nitreux.

Je n'ai pas remarqué que la présence de l'acide chlorhydrique dans l'acide sulfurique des chambres influe sur la dissolution du platine qui se montre constante, quel que soit le degré d'impureté de l'azotate de sodium employé pour la fabrication de l'acide sulfurique, c'est-à-dire quelle que soit, dans les limites ordinaires de sa composition, la quantité du chlorure de sodium contenue dans l'azotate de sodium.

Le degré de concentration de l'acide sulfurique qui s'écoule



de l'alambic a une influence encore plus grande que sa pureté. Nous avons vu que l'acide ordinaire, dit à 66°, et qui ne renferme pas plus de 94 % d'acide monohydraté, dissout, lorsqu'il est pur, c'est-à-dire exempt des composés nitreux, environ 1 gramme de platine par tonne d'acide concentré. Lorsqu'on augmente sa concentration de manière à atteindre 97 à 98 % d'acide monohydraté, la dissolution du platine monte à 6 grammes de platine par tonne.

Dans un alambic dont la chaudière pesait primitivement 30 kilogrammes, on a évaporé 180 tonnes d'acide sulfurique dont la concentration a été amenée à 97-98 % d'acide monohydraté. La diminution de poids de la chaudière représente 1092 grammes de platine, soit 6<sup>gr</sup>,070 de platine par tonne d'acide concentré. La même expérience répétée a donné 6<sup>gr</sup>,650 de platine par tonne d'acide ; le calcul a été fait sur une production de 151 tonnes.

Lorsqu'on prépare de l'acide sulfurique dit monohydraté pur, ne renfermant plus que 1/2 % d'eau, la dissolution du platine va jusqu'à 8 et 9 grammes de métal par tonne d'acide obtenu.

Ainsi, pour une production de 47 et de 55 tonnes d'acide monohydraté, la diminution du poids de la chaudière a été de 416 et 443 grammes de platine, soit de 8<sup>gr</sup>,80 et 8<sup>gr</sup>,10 par tonne d'acide.

Cette quantité de métal étant assez considérable pour qu'on puisse la retrouver par l'analyse quantitative, j'ai cherché à corroborer les nombres ci-dessus par la pesée du platine précipité d'une certaine quantité d'acide sulfurique. Dans ce but, 73600 grammes d'acide sulfurique renfermant 99 1/2 % d'acide monohydraté ont été étendus du triple de leur volume d'eau. Le liquide ainsi dilué a été saturé par un courant d'acide sulfhydrique ; il y avait environ 120 litres de liquide. Les sulfures précipités, après deux jours de repos, ont été rassemblés, lavés à l'eau chaude et traités par l'eau régale ; ils renfermaient principalement du sulfure de plomb et du sulfure de platine ; la dissolution avec le sulfate de plomb, formé par oxydation, a été traitée par l'acide sulfurique qui a précipité le plomb à l'état de sulfate. Le liquide filtré a été précipité par l'acide sulfhydrique une deuxième fois et les mêmes opérations, répétées, ont laissé le platine à l'état de sulfure pur, qui a été calciné.

On a obtenu ainsi 0<sup>sr</sup>,617 de platine pur provenant des 73600 grammes d'acide employé, ce qui correspond à 8<sup>sr</sup>,380 de platine par tonne d'acide, nombre complètement d'accord avec les résultats des expériences industrielles.

Dans les expériences industrielles, nous n'avons pu tenir compte que de la diminution de poids éprouvée par la chaudière, la pesée des appareils complets, avec tous leurs accessoires, n'étant pas toujours possible. Toutefois il faut y ajouter celle des autres pièces qui est infiniment moindre, mais qui ne doit pas être négligée lorsqu'on veut se rendre un compte exact de la dépense en platine, résultant de la concentration. Or, un alambic, après cinq années d'usage, avait perdu les quantités suivantes de métal :

|                         | Poids primitif.        | Poids actuel.          |
|-------------------------|------------------------|------------------------|
| Chaudière .....         | 30 <sup>kil</sup> .346 | 26 <sup>kil</sup> .450 |
| Chapiteau.....          | 7 255                  | 7 000                  |
| Syphon.....             | 5 689                  | 5 520                  |
| Pièces diverses .....   | 1 075                  | 1 000                  |
| Poids total du platino. | 44 <sup>kil</sup> .365 | 39 <sup>kil</sup> .970 |
|                         | 39 970                 |                        |
| Différence.....         | 4 <sup>kil</sup> .395  |                        |

La chaudière ayant perdu 30 kilogr. 346 moins 26 kilogr. 450, la perte des autres pièces représente 4 kilogr. 395 — 3 kilogr. 896 = 0 kilogr. 499 ou 12, 8 % de celle de la chaudière. Il faut donc ajouter environ 13 % aux pertes de métal constatées sur la chaudière ; et on arrive aux conclusions suivantes :

1° La perte de poids des appareils en platine qui servent à la préparation industrielle de l'acide sulfurique n'est pas due à une simple action de mécanisme. Le métal se retrouve dans la dissolution acide, en totalité.

2° Lorsque l'acide est exempt de composés nitreux, il dissout environ 1 gramme de platine par tonne d'acide sulfurique concentré jusqu'à 93-94 % ; il en dissout de 6 à 7 grammes lorsque la concentration est poussée jusqu'à 98 % ; enfin celui qui renferme 99 1/2 % d'acide monohydraté retient environ 9 grammes de platine.

3° Lorsque l'acide introduit dans l'appareil évaporatoire renferme des composés nitreux, le métal se dissout en quantités bien plus considérables.

On comprend maintenant pourquoi les observations des chimistes ont pu être discordantes sur ce point ; la qualité de l'acide

employé et la concentration à laquelle on l'amène pouvant faire varier la dissolution du métal : : 1 : 10.

On a fait, il y a un certain nombre d'années, l'essai du platine allié à l'iridium. Cet alliage résiste beaucoup plus que le platine pur à l'action de l'acide sulfurique, mais l'emploi paraît ne pas s'en être généralisé parce que le métal allié est plus cassant.

Sur la demande de MM. Desmoutis et Quenessen, les habiles fabricants de platine de Paris, j'ai fait, en 1857, l'essai de deux capsules de platine, dont l'une était en platine pur et l'autre en platine iridié au  $\frac{1}{3}$ . Ces capsules ont été introduites dans l'acide sulfurique bouillant et y sont restées du 10 août au 7 octobre, soit 57 jours. La capsule en platine pur a perdu, pendant ce laps de temps, 19,66 % de son poids, tandis que celle en platine iridié n'en a perdu que 8,88 %. Il y aurait donc, sous le rapport de la dissolution du métal, un grand avantage à ne se servir que de platine iridié ; mais l'alliage est moins doux que le métal pur ; le travail en est plus difficile, et c'est, sans doute, à cette cause qu'il faut attribuer l'abandon qu'on a fait du platine iridié à haut titre, ainsi qu'à la crainte des industriels qui n'ont pas osé donner la préférence à des appareils dont ils ne connaissaient pas les défauts et dont ils redoutaient la fragilité relative.

#### Sur les acides nitronaphtyle-sulfureux et sur leurs dérivés :

par M. P.-T. CLEVE (1).

##### Première partie.

Par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la nitronaphtaline, Laurent a obtenu un acide qui n'a été que très-peu étudié. Je me suis proposé de préparer cet acide ainsi que ceux qu'on peut obtenir par l'action de l'acide azotique sur les acides  $\alpha$  et  $\beta$  naphthyle-monosulfureux ; de comparer ces acides et de les transformer en dioxynaphtalines et en acides dicarbonés correspondants. Mon but a été d'arriver à quelques faits fondamentaux relatifs à la structure des dérivés isomériques de la naphthaline. Ayant terminé une partie de ces recherches, j'ai l'honneur d'en présenter les résultats à la Société.

Pendant le cours de ces travaux, j'ai eu connaissance d'une note abrégée de MM. Schmidt et Schaal (1) sur les acides sulfo-conjugués de la naphthaline, dans laquelle les auteurs fournissent

(1) Voyez le *Bulletin*, t. xxii, p. 567.

quelques renseignements sur l'acide nitronaphtyle-sulfureux et son produit de réduction, l'acide amidonaphtaline-sulfureux. Ils ont trouvé ce dernier différent de l'acide naphthionique de Piria, qu'on peut obtenir par l'action de l'acide sulfurique sur la naphtylamine. Je puis confirmer ces résultats, mais non dans tous les détails.

J'ai trouvé qu'il existe deux acides nitronaphtyle-sulfureux isomériques, savoir :

*L'acide  $\alpha$  nitronaphtyle-sulfureux*, qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur la nitronaphtaline et par l'action de l'acide azotique sur l'acide  $\alpha$  naphtyle-sulfureux.

*L'acide  $\beta$*  qui a été obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'acide  $\beta$  naphtyle-sulfureux.

Il existe 3 acides amidonaphtyle-sulfureux, savoir :

*L'acide  $\alpha$* , formé par la réduction de l'acide nitré correspondant ;

*L'acide  $\beta$* , obtenu par l'acide  $\beta$  nitronaphtyle-sulfureux ;

*L'acide  $\gamma$* , ou l'acide naphthionique, qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur la naphtylamine.

J'ai transformé les acides  $\alpha$  et  $\gamma$  en phénols diatomiques correspondants, c'est-à-dire en  $\alpha$  et  $\gamma$  dioxynaphtalines.

ACIDE  $\alpha$  NITRONAPHTYLE-SULFUREUX  $C^{10}H^6, AzO^2, SO^3H + 4H^2O$ . — La nitronaphtaline se dissout aisément dans l'acide sulfurique fumant. Le mélange s'échauffe et, après digestion au bain-marie pendant un jour, on étend le produit noir et sirupeux de son volume d'eau. L'excès de nitronaphtaline se précipite et il se dépose ensuite des cristaux d'acide nitronaphtyle-sulfureux impur. On le sépare de l'eau-mère fort acide, on le laisse égoutter et on le dissout dans l'eau chaude ; on filtre et évapore à cristallisation. On purifie l'acide par de nouvelles cristallisations et on le décolore par du noir animal.

L'acide pur cristallise en aiguilles plates et assez longues, d'une couleur jaune pâle. Il est très-soluble dans l'eau chaude et froide, mais peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, ce qui facilite la préparation de l'acide pur. Il se dissout aussi dans l'alcool et avec quelque difficulté dans l'éther. Sa saveur est fortement amère.

Chauffé sur la lame de platine, il fond et brûle avec une flamme fuligineuse et laisse un charbon assez volumineux. Exposé sur

l'acide sulfurique, il perd rapidement la moitié de son eau de cristallisation (2 molécules = 11,08 %, trouvé 10,75).

Les deux molécules restantes se dégagent à 100° ou 110°, mais l'acide en retient obstinément quelques centièmes.

On a analysé l'acide séché sur l'acide sulfurique, et l'analyse a donné :

|         | Trouvé.      | Calculé.     |
|---------|--------------|--------------|
| C.....  | 41,08        | 41,52        |
| H.....  | 3,86         | 3,81         |
| Az..... | 5,16         | 4,84         |
| S... .. | 11,00        | 11,07        |
| O.....  | 38,90        | 38,76        |
|         | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

Les *nitronaphtyle-sulfites*  $\alpha$  se forment avec facilité par l'action de l'acide sur les carbonates métalliques.

Ils sont tous plus ou moins solubles dans l'eau et sont remarquables par la facilité et la netteté avec lesquelles ils cristallisent. Ils sont très-stables et peuvent supporter une température de 200 à 220° sans se décomposer. Ils sont jaunâtres, mais brunissent souvent à la lumière. Néanmoins, le sel d'argent est inaltérable.

*Le sel potassique* ( $C^{10}H^6, AzO^2, SO^3K$ ) +  $H^2O$  cristallise en tables jaunâtres hexagonales assez solubles dans l'eau chaude, mais peu solubles dans l'eau froide (à 15° le sel exige 47 part. d'eau pour se dissoudre).

|                      | Trouvé. |       | Calculé. |       |
|----------------------|---------|-------|----------|-------|
| K.....               | 13,29   | 13,23 | 13,11    | 13,00 |
| H <sup>2</sup> O.... | —       | —     | 2,84     | 3,00  |

*Le sel ammoniacal* 2 ( $C^{10}H^6, AzO^2, SO^3AzH^4$ ) +  $3H^2O$ , cristallise en aiguilles flexibles, aisément solubles dans l'eau chaude. Il perd la totalité de son eau de cristallisation sur l'acide sulfurique (trouvé 8,89 % au lieu de 9,09). Le sel anhydre a fourni à l'analyse :

|         | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C.....  | 43,82   | 44,44    |
| H.....  | 4,49    | 3,70     |
| Az..... | 10,23   | 10,37    |

*Le sel de sodium* 2 ( $C^{10}H^6, AzO^2, SO^3Na$ ) +  $H^2O$  cristallise en tables brillantes, très-solubles dans l'eau.

|                       | Trouvé. |      | Calculé. |      |
|-----------------------|---------|------|----------|------|
| Na.....               | 7,86    | —    | 7,91     | 8,10 |
| H <sup>2</sup> O..... | 3,25    | 3,67 | —        | 3,17 |

*Le sel d'argent*  $C^{10}H^6, AzO^2, SO^3Ag$  a été obtenu par la saturation de l'acide par le carbonate d'argent.

Par l'évaporation à une douce chaleur, on obtient des cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide. On a trouvé 29,82 et 29,96 %, Ag, au lieu de 30,00 qu'exige la formule.

*Le sel de baryum*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Ba + 3H^2O$  cristallise en aiguilles minces et aplaties, peu solubles dans l'eau froide. L'analyse a donné 20,18 % Ba et 7,63 H<sup>2</sup>O au lieu de 19,71 et 7,77.

*Le sel de calcium*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Ca + 2H^2O$  forme des aiguilles aplaties et nacrées, très-solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. On a trouvé : 7,05 et 6,93 % Ca et 6,14 p. % H<sup>2</sup>O au lieu de 6,90 Ca et 6,21 H<sup>2</sup>O.

*Le sel de plomb*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Pb + 3H^2O$  cristallise en écailles brillantes, qui perdent 2H<sup>2</sup>O à 200°.

|                        | Trouvé. |       | Calculé. |       |
|------------------------|---------|-------|----------|-------|
| Pb.....                | 26,42   | 25,74 | 27,58    | 27,06 |
| 2H <sup>2</sup> O..... | —       | —     | 4,76     | 4,71  |

*Le sel de magnésium*  $2(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Mg + 6H^2O$  est en tables nacrées, très-solubles, qui perdent 3H<sup>2</sup>O à 150°, les autres 3H<sup>2</sup>O à 200°.

|                       | Trouvé. |       | Calculé. |  |
|-----------------------|---------|-------|----------|--|
| Mg.....               | 3,90    | 3,84  | 3,77     |  |
| H <sup>2</sup> O..... | 15,98   | 15,85 | 16,98    |  |

*Sel de manganèse*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Mn + 2H^2O$ . — Tables aplaties d'un jaune sale, inaltérables sur l'acide sulfurique et à 100°.

|                       | Trouvé. |      | Calculé. |  |
|-----------------------|---------|------|----------|--|
| Mn.....               | 9,46    | 9,30 | 9,24     |  |
| H <sup>2</sup> O..... | 5,78    | 5,83 | 6,05     |  |

*Sel de cuivre*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Cu + 4H^2O$ . — Prismes brillants d'une belle couleur verdâtre. Il est inaltérable sur l'acide sulfurique.

|                       | Trouvé. |       | Calculé. |  |
|-----------------------|---------|-------|----------|--|
| Cu.....               | 10,01   | 9,89  | 9,92     |  |
| H <sup>2</sup> O..... | 10,91   | 11,14 | 11,26    |  |

*Sel de zinc*  $(C^{10}H^6, AzO^2, SO^3)^2Zn + 6H^2O$ . — Il est assez soluble et perd sur l'acide sulfurique ou à 100° 4 mol. H<sup>2</sup>O. Les 2 H<sup>2</sup>O qui restent se dégagent à 200°. Le sel analysé avait été séché à

100°, il a donné 10,90 % Zn et 5,17 % H<sup>2</sup>O au lieu de 10,75 et 5,95 qu'exige la formule avec 2H<sup>2</sup>O.

*Ether éthylique de l'acide α nitronaphtyle-sulfureux*



On chauffe au bain-marie le sel d'argent avec un excès d'iodure d'éthyle. On chasse l'excès d'iodure d'éthyle et on chauffe le résidu avec de l'alcool. Par le refroidissement, on obtient une cristallisation abondante d'aiguilles jaunâtres, très-solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, très-solubles dans l'eau. Cet éther fond à 101° en un liquide jaune, qui cristallise par le refroidissement. L'analyse a donné :

|         | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C.....  | 50,91   | 51,25    |
| H.....  | 3,91    | 3,91     |
| Az..... | 5,56    | 4,98     |
| S.....  | 11,61   | 11,39    |
| O.....  | (28,01) | 28,47    |
|         | 100,00  | 100,00   |

*Chlorure α nitronaphtyle-sulfureux*  $\text{C}^{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{AzO}^2 \\ \text{SO}^2\text{Cl.} \end{array} \right.$  — Il a

été obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le sel potassique, bien séché. Lorsqu'on chauffe légèrement le mélange, il fond en une huile qui se concrète par le refroidissement. On lave le produit à l'eau froide et on le dissout dans l'éther bouillant, qui par le refroidissement laisse déposer le chlorure en aiguilles brillantes et jaunâtres, qui fondent à 113°.

|         | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C.....  | 41,24   | 41,20    |
| H.....  | 2,46    | 2,21     |
| Az..... | 5,23    | 5,15     |
| S.....  | 12,08   | 11,79    |
| Cl..... | 13,00   | 13,07    |
| O.....  | (22,99) | 23,58    |
|         | 100,00  | 100,00   |

*L'amide α nitronaphtyle-sulfureux*  $\text{C}^{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{AzO}^2 \\ \text{SO}^2\text{AzH}^2. \end{array} \right.$  — Elle a été obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure. Elle cristallise de sa solution alcoolique en prismes aplatis jaunâtres.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, plus soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond à 225° (environ).

|         | Trouvé.      | Calculé.     |
|---------|--------------|--------------|
| C.....  | 48,37        | 47,62        |
| H.....  | 3,51         | 3,17         |
| Az..... | 10,96        | 11,11        |
| S.....  | 12,66        | 12,70        |
| O.....  | (21,50)      | 25,40        |
|         | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

Acide  $\alpha$  amidonaphtyle-sulfureux. —  $C^{10}H^6, AzH^3SO^3H$ . L'ébullition du nitronaphtyle-sulfite  $\alpha$  avec du sulphydrate d'ammoniaque, donne une solution brunâtre, qu'on sature par l'acide chlorhydrique. L'acide amidé se dépose sous forme d'un précipité abondant. On le laisse égoutter, on le comprime dans du papier, on le dissout dans l'ammoniaque et on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique.

L'acide libre forme une poudre blanche, volumineuse, qui se colore à l'air en rouge, surtout à l'état humide. Sous le microscope, il se présente en aiguilles déliées anhydres.

|         | Trouvé. |       |      | Calculé. |       |
|---------|---------|-------|------|----------|-------|
| C.....  | 54,19   | 53,65 | —    | —        | 53,81 |
| H.....  | 4,35    | 4,35  | —    | —        | 4,04  |
| Az..... | —       | —     | 6,56 | —        | 6,28  |
| S.....  | —       | —     | —    | 14,26    | 14,35 |

Cet acide forme des sels très-bien cristallisés, qui sont en général très-solubles. Leurs solutions possèdent une fluorescence verdâtre beaucoup moins distincte que celle de l'acide naphthionique. A l'état humide ils prennent une couleur rougeâtre plus ou moins foncée.

Le sel de potassium  $C^{10}H^6, AzH^3, SO^3K + H^2O$  cristallise en aiguilles radiées, très-solubles. Il perd son eau de cristallisation à 100°. L'analyse y a accusé  $K = 13,36\%$  et  $H^2O = 6,09$  au lieu de 14,01 et 6,45 qu'exige la formule.

Le sel ammoniacal cristallise en aiguilles très-solubles.

Le sel de sodium  $C^{10}H^6, AzH^3, SO^3Na + H^2O$  cristallise en écailles nacrées très-solubles. Le sel ne perd pas son eau de cristallisation à 100°, mais bien à 140°. (Trouvé 6,86% au lieu



de 6,84.) L'analyse du sel anhydre a donné 9,33 % Na au lieu de 9,39.

*Le sel d'argent* est un précipité amorphe, soluble dans l'eau. Il se décompose rapidement, même dans l'obscurité.

*Sel de baryum*  $(C^{10}H^6, AzH^3, SO^3)^2Ba + 6H^2O$ . — Il forme de petits prismes qui perdent leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique ou à 100°. L'analyse a accusé 19,45 % Ba et 15,64 H<sup>2</sup>O au lieu de 19,88 et 15,67.

*Le sel de calcium*  $(C^{10}H^6, AzH^3, SO^3)^2Ca + 9H^2O$ . — Tables triangulaires, qui perdent leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique par la dessiccation. Trouvé : Ca = 6,00 ; H<sup>2</sup>O = 25,03 ; calculé : 6,19 et 25,08 %.

*Sel plombique*  $2(C^{10}H^6, AzH^3, SO^3)^2Pb + 4H^2O$ . — Mamelons, composés d'écaillés nacréées. Il perd 1H<sup>2</sup>O sur l'acide sulfurique.

L'analyse a donné 28,12 %, Pb et 9,49 % H<sup>2</sup>O, au lieu de 28,63 et 9,96 %.

*Sel de magnésium*  $(C^{10}H^6, AzH^3, SO^3)^2Mg + 8H^2O$ . — Aiguilles incolores, très-solubles.

|                       | Trouvé. |       | Calculé. |
|-----------------------|---------|-------|----------|
| Mg.....               | 3,81    | —     | 3,92     |
| H <sup>2</sup> O..... | 23,17   | 22,96 | 23,53    |

*Sel de cuivre*. — Les solutions cuivriques produisent avec le sel de sodium une coloration intense, violacée, accompagnée d'une fluorescence très-prononcée. En même temps il se dépose des aiguilles brillantes, souillées de matières amorphes.

*Acide α-diazonaphtyle-sulfureux*  $C^{10}H^6 \begin{Bmatrix} Az = Az \\ SO^3 \end{Bmatrix}$ . — Par l'action d'un courant d'acide nitreux sur l'acide α-amidonaphtyle-sulfureux en suspension dans l'alcool faible, on obtient une masse de cristaux microscopiques, peu solubles. Le produit séché est une poudre jaune, qui n'est pas très-explosive. On peut le frapper fortement sans qu'il détone. Chauffé, il brûle avec une faible détonation. Chauffé avec de l'eau, il se dissout avant l'ébullition, et il dégage beaucoup de gaz azote. La solution, qui doit contenir un acide oxysulfureux, est fortement colorée en rouge et ressemble à une solution de fuchsine. Je n'ai pas réussi à purifier cet acide oxysulfureux. Lorsqu'on chauffe l'acide diazoïque avec de l'acide bromhydrique, on obtient une solution rouge, contenant un acide bromosulfureux, qui forme avec la potasse un sel peu soluble. L'analyse a donné le résultat suivant :

|         | Trouvé.       | Calculé.      |
|---------|---------------|---------------|
| C.....  | 51,00         | 51,28         |
| H... .. | 3,12          | 2,56          |
| Az..... | 11,90         | 14,97         |
| S.....  | 14,13         | 13,68         |
| O.....  | (19,85)       | 20,51         |
|         | <u>100,00</u> | <u>100,90</u> |

*Dioxynaphtaline- $\alpha$*   $C^{10}H^6(OH)^2$ . — La solution, résultant de la décomposition de l'acide diazoïque ci-dessus, par l'eau, fut évaporée et chauffée avec un excès de potasse. La masse fondue fut dissoute dans l'eau bouillante, la solution fut saturée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. La solution éthérée, qui était brunâtre et douée d'une fluorescence verte magnifique, fut évaporée à sec. Il resta ainsi une masse cristalline brunâtre. Tous les efforts tentés pour purifier ce phénol par des cristallisations dans l'acide acétique cristallisable, l'éther, etc., furent infructueux. Le phénol se trouvait plus coloré après chaque cristallisation. Je fus alors obligé de le purifier par une sublimation dans un courant d'acide carbonique. J'en ai obtenu ainsi une petite quantité en aiguilles longues et brillantes ressemblant à l'acide benzoïque. Une grande partie du phénol brut se trouva détruite et carbonisée. Le produit obtenu présentait l'odeur des phénols en général. Il ne fond pas encore à  $220^\circ$ , mais il brunit avant cette température et rend opaque le tube capillaire dans lequel on le fond.

|        | Trouvé.       |               | Calculé.      |
|--------|---------------|---------------|---------------|
| C..... | 75,08         | 74,96         | 75,00         |
| H..... | 5,25          | 5,25          | 5,00          |
| O..... | (19,67)       | (19,79)       | (20,00)       |
|        | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Le naphтол diatomique se dissout dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se sépare sous la forme de petits prismes tronqués, incolores. Il se dissout aisément dans l'alcool, dans l'éther, dans l'acide acétique bouillant; très-peu dans le toluène.

La solution éthérée est incolore, mais elle possède une faible fluorescence bleuâtre; elle prend une couleur rougeâtre à l'air. Un morceau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique prend à la lumière une teinte verdâtre, si on l'humecte avec une solution de naphтол diatomique. Celui-ci se dissout aisément dans les alcalis; les solutions se colorent rapidement en absorbant de l'oxygène. La solution ammoniacale se colore en rouge, puis en brun, et

donne par l'évaporation une masse résineuse presque noire, qui se dissout en partie dans l'eau; la solution produite est remarquable par sa fluorescence vert émeraude d'une intensité étonnante. La solution du phénol dans l'eau bouillante réduit les solutions alcalines de cuivre et d'argent.

On connaît à présent deux corps ayant la composition  $C^{10}H^6(OH)^2$ , savoir : l'hydronaphtoquinone de M. Grove (1) et l'oxynaphtol de MM. Wichelhaus et Darmstaedter (2). Le produit de M. Groves fond à  $176^\circ$  et s'oxyde facilement en produisant la naphtoquinone. L'oxynaphtol de MM. Wichelhaus et Darmstaedter contient peut-être le même phénol que le produit que j'ai obtenu. Néanmoins, l'oxynaphtol de MM. W. et D. est probablement un mélange de deux isomères. Ils l'ont obtenu par l'acide disulfureux de la naphthaline, acide formé sans doute de deux corps isomériques, MM. Merz et Baltzer (3) ayant obtenu avec cet acide disulfureux deux dioxynaphtalines isomériques.

La dioxynaphtaline donne avec le chlorure de benzoyle un produit qui cristallise dans l'acide acétique bouillant en petits cristaux jaunes, ressemblant à des rhomboèdres aigus. Ce produit, qu'on n'a pas encore analysé, faute de matière, est probablement l'éther benzoylique,  $C^{10}H^6O^2(C^6H^5CO)^2$ . Il se dissout avec difficulté dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique bouillant.

*Action de l'acide azotique sur l'acide  $\alpha$ -naphthyle-sulfureux.* — Le sel plombique de l'acide  $\alpha$ -naphthyle-sulfureux fut chauffé au bain-marie avec de l'acide nitrique. Le sel se dissout, et par la concentration, il se sépare de l'azotate plombique. La solution concentrée à consistance sirupeuse fournit par le refroidissement des petits cristaux jaunes, qu'on purifie par des cristallisations répétées. L'acide ainsi formé perd 11,23 % d'eau sur l'acide sulfurique. Les analyses de l'acide séché ont conduit à la formule :



|          | Trouvé.      | Calculé.     |
|----------|--------------|--------------|
| C. ....  | 41,03        | 41,62        |
| H. ....  | 4,30         | 3,81         |
| Az. .... | 4,91         | 4,84         |
| S. ....  | 10,98        | 11,07        |
| O. ....  | (38,78)      | 38,76        |
|          | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

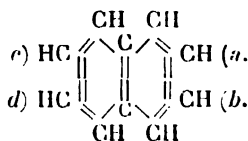
(1) *Quart. Journ. Chem. Soc.*, 1873, mars. *Ann. Ch. Pharm.* t. CLXVII, p. 358.

(2) *Bull. Soc. Ch.*, XII, 314,

(3) *Bull.*, XIII, 363.

Le sel ammoniacal de cet acide cristallise en aiguilles flexibles, qui perdent leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique. Le sel de sodium cristallise en écailles jaunes, contenant 3,16 %  $H_2O$  et 8,13 % Na. Le sel plombique forme des cristaux brillants d'une belle couleur jaune. Le sel argentique ressemble tout à fait au sel de l'acide  $\alpha$ -nitronaphtyle-sulfureux. L'éther éthylique cristallise en aiguilles fusibles à  $102^\circ$ .

L'acide formé par nitration et l'acide  $\alpha$ -naphtyle-sulfureux, sont donc de tous points identiques à celui qui se produit par l'action de l'acide sulfurique sur la nitronaphtaline. Il résulte évidemment de là que l'un des groupes OH dans la dioxynaphtaline occupe la même place que le radical  $AzO^2$  dans la nitronaphtaline, et que l'autre OH occupe la même position que le radical  $SO^3H$ , dont l'acide  $\alpha$ -naphtyle-sulfureux. On sait par les recherches de M. A.-W. Hofmann que l'acide  $\alpha C^{20}H^7.CO^2H$  peut être obtenu en partant de la naphtylamine, qui se forme par réduction de la nitronaphtaline. On sait aussi que le même acide  $\alpha$ -carbonique peut être obtenu par la cyanaphtaline, obtenu avec l'acide  $\alpha$ -naphtyle-sulfureux. Il est dès lors nécessaire que les deux OH dans l' $\alpha$ -dioxynaphtaline occupent des places analogues dans la molécule



Diverses considérations ont amené M. Wichelhaus à conclure que l'hydroxyle du naphthol- $\alpha$  occupe la place d'un des quatre atomes d'hydrogène les plus éloignés (a, b, c, d) des deux atomes centraux de carbone. S'il en est ainsi, les deux OH dans l' $\alpha$ -dioxynaphtaline doivent occuper les places, soit a et b, soit a et c, soit a et d. Dans le premier cas, la dioxynaphtaline doit être une hydroquinone. Le choix reste alors entre a : c et a : d.

La  $\gamma$ -dioxynaphtaline que j'ai obtenue avec l'acide naphthionique, et que j'ai analysée, est différente de tous les naphthols diazomiques connus. Elle fond aisément au-dessous de  $100^\circ$ . Quant à la place qu'occupent les deux OH dans cette oxynaphtaline, il est évident que l'un des OH occupe la même position que  $AzO^2$  dans la nitronaphtaline ou  $AzH^2$  dans la naphtylamine. L'autre OH

(1) Voyez *Annal. de Ch. et Pharm.*, t. LII, p. 311, 1869.

occupe probablement une place analogue, car j'ai obtenu, par l'action de l'acide azotique étendu sur l'acide oxysulfureux qui dérive de l'acide  $\gamma$ -diazonaphthyle-sulfureux, le nitronaphtol



qui se forme par l'acide  $\alpha$ , mais non par l'acide  $\beta$ -naphtyle-sulfureux.

On peut dès lors conclure avec probabilité que les deux OH dans la  $\gamma$ -dioxynaphtaline occupent, soit la place *a* et *c*, soit *a* et *d*.

Upsal, le 2 novembre 1875.

#### Sur le bisulfate de lithine; par M. H. LESCOEUR.

On considère généralement la lithine comme ne formant pas de bisulfate. En effet, on ne prépare que du sulfate neutre, quand on fait cristalliser le sulfate de lithine dans l'acide sulfurique du commerce.

On obtient le bisulfate en employant l'acide sulfurique monohydraté. (Les résidus de la préparation de l'acide sulfurique anhydre au moyen de l'acide de Nordhausen conviennent très-bien à cet usage). Cristaux déliquescents, qui, desséchés sur une plaque de porcelaine dégourdie, présentent la composition suivante :

|             |         |                            |         |
|-------------|---------|----------------------------|---------|
| $LiOSO_3$ , | 51,87 % | Acide sulfurique libre ... | 46,85 % |
|-------------|---------|----------------------------|---------|

La théorie voudrait :

|             |         |                  |       |
|-------------|---------|------------------|-------|
| $LiOSO_3$ , | 52,88 % | Acide libre..... | 47,12 |
|-------------|---------|------------------|-------|

Le point de fusion se trouve vers 120°.

#### Sur le biacétate de thallium; par M. H. LESCOEUR.

On obtient le biacétate de thallium en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'acétate de thallium dans l'acide acétique monohydraté.

Ce composé répond à la formule  $TlO, C^4H^3O^5, C^4H^4O^4$  (en équivalents). On a trouvé :

|       |         |                           |         |
|-------|---------|---------------------------|---------|
| $TlO$ | 61,82 % | Acide acétique libre..... | 18,81 % |
|-------|---------|---------------------------|---------|

La théorie exige :

|         |      |                           |         |
|---------|------|---------------------------|---------|
| $TlO$ , | 65 % | Acide acétique libre..... | 18,57 % |
|---------|------|---------------------------|---------|

Sel légèrement efflorescent dans une atmosphère sèche. Fusible à 64° environ, doué de la surfusion. Se dissout à la surface de l'eau en tournoyant.

**Sur le biacétate de lithine; par M. H. LESCŒUR.**

La dissolution de l'acétate neutre de lithine desséché dans l'acide acétique cristallisable laisse déposer, par l'évaporation spontanée, des cristaux ayant la forme de trémies.

Ce sel présente la composition du biacétate de lithine,  $\text{LiO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ . On a trouvé :

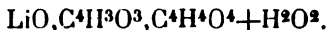
|     |         |                                             |         |
|-----|---------|---------------------------------------------|---------|
| LiO | 11,54 % | $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ libre..... | 49,95 % |
|-----|---------|---------------------------------------------|---------|

Les quantités calculées pour la formule précédente seraient :

|     |        |                                        |         |
|-----|--------|----------------------------------------|---------|
| LiO | 11,9 % | $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ ..... | 47,61 % |
|-----|--------|----------------------------------------|---------|

Composé déliquescent, fusible à 99° et doué de la surfusion. Chauffé brusquement dans une petite capsule de platine, il dégage des vapeurs d'acide acétique monohydraté, qui s'enflamment et brûlent avec une belle couleur rouge. Projeté à la surface de l'eau, il s'y dissout en tournoyant.

En me plaçant dans des circonstances un peu différentes, j'ai obtenu un acétate acide de lithine en petites tables quadrilatères fusibles vers 85°. Ce serait le biacétate hydraté

**Sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation, par M. Dr Frantz GLÉNARD.**

MM. Mathieu et Urbain prétendant que l'acide carbonique joue un rôle dans la coagulation du sang en se combinant avec la plasmine pour donner la fibrine, j'ai fait une expérience décisive qui renverse complètement cette théorie.

Primitivement, je m'étais contenté de plonger dans une atmosphère d'acide carbonique un segment de veine jugulaire rempli de sang, saisi entre deux ligatures. « Le passage du gaz à travers la membrane n'est pas régulier, ont dit MM. Mathieu et Urbain, de là l'absence de coagulation signalée par M. le Dr Frantz Glénard. » Ces expérimentateurs ajoutaient que l'affinité des globules pour le gaz acide carbonique s'opposait aussi, dans cette expérience, à son intervention dans le phénomène de la coagulation.

Dans cette nouvelle expérience j'ai fait réagir directement l'acide carbonique sur le plasma sanguin privé de ses globules.

Un volumineux segment vasculaire bien gorgé de sang fut enlevé, entre deux ligatures, à la jugulaire d'un âne vivant.

Le segment fut de suite partagé en deux moitiés égales à l'aide d'une double ligature intermédiaire, et l'on eut ainsi deux échantillons, soit A et B, du même sang enlevé au même moment sur le même animal, par suite absolument comparables et pouvant se servir de témoin réciproque. On nota au moment de l'opération que le sang de la saignée de cet âne se coagulait en 4 minutes dans la palette.

Après trois quarts d'heure de suspension à l'air, les deux couches de plasma et de cruor étant nettement séparées (comme cela a lieu avec le sang des solipèdes, par le fait d'une densité plus grande des hématies), on jette une ligature sur le segment un peu au-dessus de la zone de séparation (1), à chaque segment. L'on évacue le cruor en coupant la ligature la plus inférieure. Nos deux segments restent donc ainsi composés chacun de deux parties, partie supérieure gonflée par un plasma absolument privé de globules rouges, ainsi que le prouvent la transparence et la couleur blanc jaunâtre; partie inférieure en cul-de-sac, vide, à parois adossées l'une à l'autre.

L'un des segments B servant de témoin est laissé en repos, suspendu à l'air. Quant au segment A, qui pèse 19<sup>gr</sup>50 (poids du plasma et de la tunique vasculaire : plasma 15 grammes; paroi = 4<sup>gr</sup>50, comme cela fut établi à la fin de l'expérience), on le soumet aux manipulations suivantes :

Après avoir lavé avec l'eau distillée la partie en cul-de-sac dont on avait évacué le cruor, on en adapte l'extrémité ouverte au tube abducteur d'un flacon à dégagement de CO<sup>2</sup>, toutes précautions prises pour que ce gaz fût bien seul à dilater et remplir le manchon membrancux. Lorsque ce manchon fut bien distendu, on y renferma le gaz à l'aide d'une ligature qui permit de retirer le tube abducteur.

En définitive, le segment A se trouve constitué par deux parties séparées par la ligature intermédiaire. La partie supérieure

(1) Cette précaution est utile à prendre, si l'on veut se débarrasser des leucocytes en même temps que des hématies, car les leucocytes s'amassent dans les couches inférieures du plasma, immédiatement au-dessus du cruor; or, MM. Mathieu et Urbain admettant l'absorption de CO<sup>2</sup> par les globules blancs, nous devons éliminer ces organites de la substance coagulable,

renferme 15 grammes de plasma pur ; la partie inférieure 10 centimètres cubes d'acide carbonique pur.

On enlève alors la ligature intermédiaire, et le contact direct de l'acide carbonique et du plasma se trouve ainsi réalisé. En imprimant pendant quelques minutes des mouvements d'oscillation et de malaxation au mélange, on favorise et on voit par transparence le contact intime des bulles gazeuses avec le liquide plasmatique.

Après une heure de séjour dans ces conditions le segment fut ouvert et son contenu *parfaitement fluide* reçu sur un filtre. Au bout de vingt minutes la filtration était intégrale ; vingt minutes plus tard, le liquide filtré se présente sous la forme d'une masse solide homogène, identique à la couenne qui surmonte le caillot du sang des solipèdes cinq à dix minutes après la saignée.

Pendant ce temps, le plasma témoin du segment B fut également évacué, filtré, et l'on nota même durée pour la filtration, même durée pour la coagulation que pour le plasma du segment A.

Je conclus légitimement de cette expérience très-précise que l'acide carbonique ne joue aucun rôle dans la coagulation du sang.

**Note sur la transformation de l'amidon par l'action de la diastase, et production d'une nouvelle matière sucrée ; par M. A. PETIT.**

Quand on fait agir quelques heures, à une température constante de 50°, un gramme de diastase sur un kilogramme d'empois d'amidon à  $\frac{1}{10}$ , la liqueur filtrée et soumise à une ébullition prolongée, afin d'empêcher l'action ultérieure de la diastase, renferme, outre le maltose fermentescible et réduisant la liqueur de Fehling, une autre matière sucrée fermentescible, mais sans action sur la liqueur de Fehling, même après une ébullition de cinq minutes, en contact avec de l'acide sulfurique à  $\frac{1}{100}$ .

La quantité de cette nouvelle substance est environ les  $\frac{3}{4}$  de celle qui représente le sucre réducteur.

La dextrine qui existe dans cette solution précipitée par addition de cinq volumes d'alcool à 95° représente à peu près 5 % du résidu fixe.

Si l'on met à fermenter 0,10 du résidu d'évaporation, après



séparation de la dextrine, on obtient exactement la même quantité d'acide carbonique qu'en faisant fermenter 0,10 de glycose.

La quantité de gaz obtenue a été de 25 centimètres cubes à 0° et sous la pression de 0<sup>m</sup>760, c'est-à-dire la quantité théorique.

Il y a donc dans nos conditions d'expérience et en dehors de la faible proportion de dextrine constatée, transformation totale et immédiate de l'amidon en *sucres*.

Je m'occupe de séparer le nouveau composé qui se produit dans cette réaction et d'en déterminer les propriétés.

#### Formule alcoométrique nouvelle par M. C. DELAUAUD.

Cette formule permet de passer directement du *titre pondéral*, c'est-à-dire du poids de l'alcool réel rapporté à 100 grammes du mélange, au titre centésimal, en s'aidant seulement de la table fondamentale des degrés centésimaux avec densités correspondantes.

C'est ainsi, par exemple, qu'on résoudrait à son aide les problèmes suivants :

Soit 24 le rapport de l'eau à l'alcool, quel est le titre centésimal ?

Quel sera le volume résultant du mélange de 45 volumes d'eau et de 55 volumes d'alcool réel à 15° ?

Considérons les deux séries, des degrés centésimaux et des densités correspondantes, comme deux progressions arithmétiques, l'une croissante à raison 1, l'autre décroissante à raison  $\delta$ ; soit  $g$  le degré pondéral connu, exprimé en centièmes;  $d'$ , la densité, exprimée en dix-millièmes, qui correspond au degré centésimal égal à  $g$ ; 7947 dix-millièmes étant la densité de l'alcool absolu; on trouve pour la valeur du degré centésimal cherché, représenté par  $a$  et en centièmes,

$$a = g + \frac{d' - 7947}{\frac{7947}{g} + \delta + 1}$$

$\delta$  est la différence, en dix-millièmes, entre la densité  $d'$  de l'alcool dont le degré centésimal est égal à  $g$  et la densité de l'alcool du degré supérieur qui suit; le chiffre 1 est un dix-mil-

lième ajouté à  $\delta$ , qui permet d'obtenir un résultat plus approché de la vérité (tout en rendant la formule empirique) (1).

C'est ainsi qu'on aurait pour  $g = 4$  (1<sup>er</sup> probl.) :

$$a = 4,9975$$

De même, on a (2<sup>e</sup> probl.) après avoir calculé d'après les données la valeur de

$$g = \frac{55 \times 0,7917}{55 \times 0,7917 + 45} = 49,2705 :$$

$$a = 49,2705 + \frac{9361,8605 - 7917}{\frac{7947}{49,2705} + 20} = 57,0787.$$

Il suffit, pour avoir le volume résultant du mélange de 55 volumes d'alcool et de 45 volumes d'eau de résoudre l'équation :

$$x = \frac{100 \times 55}{57,0787}$$

Nous avons essayé la formule en question comparativement avec la méthode des limites successives, qui permet une approximation aussi grande que l'on veut, mais qui est fort longue pour les valeurs suivantes de  $g$ .

| $g$ . | $d$ . | $a$ .  | ERREUR. |
|-------|-------|--------|---------|
| 4     | 13    | 4,997  | 0,000   |
| 10    | 11    | 12,381 | -0,004  |
| 20    | 10    | 24,453 | -0,010  |
| 30    | 12    | 36,197 | +0,014  |
| 40    | 16    | 47,340 | -0,001  |
| 50    | 19    | 57,875 | +0,018  |
| 60    | 23    | 67,878 | -0,047  |
| 70    | 23    | 76,929 | -0,018  |
| 80    | 28    | 85,481 | -0,012  |
| 90    | 34    | 93,262 | -0,006  |
| 95    | 40    | 96,787 | -0,002  |
| 98    | 46    | 98,748 | -0,006  |

Avec les tables des degrés pondéraux, en face des degrés

(1) Il serait trop long de développer ici la suite des transformations algébriques qui amènent à l'établissement de cette formule,

centésimaux et calculés à l'aide de ces derniers (1), on résoudrait *indirectement* le problème par une simple interpolation.

**Correspondance de Saint-Petersbourg du 10 novembre.**

**Séance de la Société chimique du 11/13 septembre.**

Le compte rendu de cette séance contient :

1° Une communication de M. N. ZALOMANOFF, sur la faculté d'absorption du sol. Les conclusions de l'auteur sont :

a) Que les corps peu solubles dans l'eau pure et dans l'eau saturée d'acid carbonique, tels que les phosphates acides de fer, de chaux, phosphates amoniaco-magnésiens, etc., étant entrés en solution ne sont plus absorbés par le sol. Une fois que l'acide carbonique est éliminé de la dissolution, ces substances se déposent autour des particules du sol sans entrer en double décomposition avec les silicates.

b) Que par conséquent ces substances sont distribuées dans le sol d'une autre manière que les substances facilement solubles dans l'eau, comme par exemple  $\text{Na}^2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KCl}$ , etc.

c) Que l'auteur ne partage pas l'opinion que la faculté absorbante de la terre arable permet une distribution uniforme des matières nutritives autour des particules du sol, le saturant petit à petit, à mesure que les solutions se forment dans ses couches supérieures, car les substances formant cette solution sont peu solubles.

d) Que les matières nutritives, une fois extraites du sol, ne peuvent plus y être distribuées de nouveau dans les mêmes rapports.

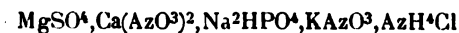
e) Que la faculté absorbante du sol ne contribue pas à régulariser la concentration de la dissolution qui s'y forme.

f) Le développement des plantes dans le sol ne diffère de leur développement lors de leur culture dans des dissolutions aqueuses que parce que le sol, grâce à sa porosité, permet un libre accès de l'oxygène de l'air nécessaire pour la respiration des racines des plantes.

Si on fait passer de l'air dans la dissolution dans laquelle on fait croître une plante, cette dernière s'y développe d'une manière normale sans exiger les précautions multiples (réaction de la dissolution, concentration, etc.) qu'il est indispensable de

(1) De l'alcoométrie, nouveau pèse-alcool, thèse de pharmacie présentée à Paris en 1872 par M. Le Jeune.

prendre dans le cas contraire ; c'est ce qui explique pourquoi quand on fait croître des plantes dans du sable on peut employer des dissolutions beaucoup plus concentrées que lorsqu'on les fait croître dans des dissolutions sans sable. En faisant parvenir de l'air aux racines, l'auteur fait croître une tige de maïs qui est arrivée à une hauteur de 1,5 mètre et qui avait 7 centimètres de tour. Les substances nutritives

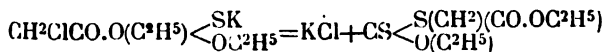


étaient communiquées à la dissolution, sans que l'auteur se préoccupât du degré de concentration de la dissolution ; il les y mettait sous forme de cristaux, et la dissolution n'a pas été changée dans tout le courant de cette expérience.

2) M. BEILSTEIN annonce que dans l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur l'acide benzoïque, il se formait, indépendamment de l'acide  $\beta$  dichlorobenzoïque découvert par Claus, de l'acide  $\alpha$  dichlorobenzoïque ordinaire.

3) M. Menschoutkine communique de la part de M. LISSENKO une note se rapportant au mémoire de M. Jatzoukowitz relatif à l'action de l'oxygène sur les houilles et les paraffines. L'auteur rappelle dans cette note que l'action de l'oxygène sur les houilles avait déjà été observée en 1868 par M. Richters, qui a trouvé que dans cette action la houille était modifiée. L'auteur n'admet pas la présence de la paraffine dans la houille, elle n'a été trouvée que dans le boghead par M. Bolley.

4) M. Menschoutkine annonce, de la part de MM. TSCHKE et STEINER, que l'action de l'éther monochloracétique sur le xanthogénate de potassium donne naissance à de l'éther xanthogénacétique (liquide bouillant à 165° dans le vide), suivant l'équation



Le même fascicule contient un mémoire de L. BEILSTEIN sur les acides dichlorobenzoïques. Ce mémoire traite :

1° De l'action du chlore sur l'acide parachlorobenzoïque. Une partie de cet acide a été chauffée pendant plusieurs heures à 200° avec 7,5 parties de  $\text{SbCl}_5$ . On a préparé le sel de baryum de l'acide ainsi obtenu, qui s'est trouvé être identique avec l'acide ordinaire paramétadichlorobenzoïque.

2° L'action du chlore sur l'acide orthochlorobenzoïque a été essayée par les méthodes suivantes : par le chlorure de chaux, par

$\text{SbCl}_5$ , le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique ; cette dernière méthode a été trouvée la plus commode, et l'auteur s'y est arrêté. Il verse dans un tube 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, d'une densité de 1,2, puis 4<sup>gr</sup> d'acide orthochlorobenzoïque et 2<sup>gr</sup>,5 de bichromate de potasse ; l'acide chlorobenzoïque fait bouchon et empêche le contact entre le bichromate et l'acide chlorhydrique, de sorte que l'on peut sceller les tubes avant que le dégagement de chlore commence à se produire. On chauffe durant trois jours à 180°. On prépare le sel de baryum de l'acide ainsi obtenu et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

L'acide  $\beta$  dichlorobenzoïque cristallise dans l'eau en aiguilles fines et brillantes, fusibles à 150°, et distillant à 301° sans décomposition. L'acide acétique concentré le déplace de ses sels et le dissout quand il est employé en excès. Cet acide dichlorobenzoïque est un peu soluble dans l'eau chaude et très-peu dans l'eau froide. L'auteur a préparé les sels de baryum, de calcium, de plomb, de cuivre, de potassium de cet acide, son éther éthylique et son amide. L'analogie de cet acide avec l'acide  $\beta$  dichlorobenzoïque, obtenu par MM. Claus et Pfeiffer en faisant agir l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse sur l'acide benzoïque a conduit l'auteur à répéter l'expérience de ces savants. Il est arrivé à la conclusion que ces deux acides sont identiques. L'acide  $\beta$  dichlorobenzoïque n'est pas l'unique produit de l'action du chlore sur l'acide orthochlorobenzoïque. L'auteur a trouvé dans les eaux-mères un acide beaucoup plus soluble dont la composition se rapproche de celle de l'acide dichlorobenzoïque.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

### CHIMIE ORGANIQUE.

#### Action de l'acide sulfurique sur l'allylène ;

par M. A. SCHROHE (1).

En continuant ses recherches sur l'action de l'acide sulfurique sur l'allylène, l'auteur a trouvé que l'acide sulfurique saturé d'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 367.

lylène, étendu de beaucoup d'eau et soumis à la distillation, fournit de l'acétone.

Lorsqu'on étend d'eau l'acide sulfurique saturé d'allylène, qu'on sature par le carbonate barytique et qu'on distille la solution filtrée, on obtient encore de l'acétone sans qu'il se forme un dépôt de sulfate de baryum. On ne peut donc pas admettre l'existence d'un éther sulfurique acide, analogue à l'acide éthylsulfurique, qui se dédoublerait par l'eau bouillante en acide sulfurique et en acétone; cette dernière doit exister toute formée dans le liquide étendu d'eau. L'auteur démontre que l'acétone ne préexiste pas dans le gaz allylène, mis en liberté de sa combinaison cuivreuse, et que dans l'absorption de l'allylène par l'acide sulfurique il se forme, indépendamment de l'acide copulé très-instable que l'eau seule décompose avec formation d'acétone, un autre acide qui donne un sel de baryum soluble.

D'après ce qui précède, il est très-probable que le mésitylène que l'auteur a obtenu en distillant l'acide sulfurique saturé d'allylène et étendu de peu d'eau, (voy. au recueil, t. XXIV, p. 209), doit son origine à l'acétone fournie en premier lieu.

**Action du carbonate de potassium sur l'aldéhyde valérique;**  
par MM. C. HELL et F. GASS (1).

Lorsqu'on abandonne l'aldéhyde valérique avec du carbonate de potassium pur, récemment calciné, à la température ordinaire, ou mieux à 40 ou 50°, elle se convertit au bout de plusieurs jours en un sirop incolore, de la consistance du miel, qu'on peut débarrasser du carbonate de potassium par des lavages à l'eau et sécher dans l'air sec. Ce composé, que Borodine avait déjà obtenu, constitue un polymère de l'aldéhyde valérique, car chauffé à 180° en vase clos il régénère cette aldéhyde. Le polymère ne s'oxyde pas à l'air et ne se combine ni avec l'ammoniaque ni avec le bisulfite de sodium; traité par le sulfure d'ammonium en solution alcoolique, il fournit un composé sulfuré non cristallisable d'une odeur repoussante.

Le carbonate de potassium agit tout autrement sur l'aldéhyde valérique à son point d'ébullition; au bout de deux heures d'ébullition, le liquide, trouble d'abord, est devenu clair et le carbonate de potassium forme une masse agglutinée au fond.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 369.

La moitié environ de l'aldéhyde valérique employée ne s'est pas altérée, et le reste s'est converti en un produit de condensation avec perte d'eau et une petite quantité en acide valérique; la portion d'aldéhyde qui ne subit pas de transformation paraît être constante; elle est indépendante de la quantité de carbonate de potassium employé. Par une série de distillations fractionnées des produits supérieurs qui distillent, la moitié au-dessous de  $200^{\circ}$ , un tiers entre  $200$  et  $300^{\circ}$  et le reste au-dessus de  $300^{\circ}$ , on parvient à isoler trois substances, bouillant à  $187-191^{\circ}$ ;  $234-240^{\circ}$  et  $265-270^{\circ}$ .

La première renferme  $C^{10}H^{18}O$ , et est identique avec le corps décrit par MM. Kekulé, Riban et Borodine. C'est un liquide légèrement jaunâtre, d'une densité de 0,861 à  $0^{\circ}$  et de 0,851 à  $14^{\circ}$  (eau à  $0^{\circ}=1,0$ ); son odeur se rapproche de celle du valérate d'amyle. Ce composé est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il ne s'unit ni à l'ammoniaque ni au bisulfite de sodium, mais il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'anhydride phosphorique réagit énergiquement sur le corps  $C^{10}H^{18}O$  et donne des carbures d'hydrogène  $(C^5H^8)_n$  bouillant entre  $100$  et  $300^{\circ}$ . Le brome le transforme en un produit lourd oléagineux. L'eau à  $250^{\circ}$  ne l'altère pas. La potasse alcoolique bouillante le convertit en partie en acide valérique, et pour la plus grande partie en un produit de condensation brun, épais, non volatil avec la vapeur d'eau, dont la composition correspond sensiblement à la formule  $C^{30}H^{52}O^2$ .

La substance bouillant vers  $234-240^{\circ}$  renferme  $C^{15}H^{28}O^2$ .

Le troisième corps qui distille entre  $265$  et  $270^{\circ}$  a donné des chiffres correspondant à la formule  $C^{20}H^{38}O^3$ : par la distillation, il se décompose légèrement en engendrant le composé  $C^{10}H^{18}O$  et des produits de condensation plus complexes.

Indépendamment de ces trois substances le produit brut contient encore des corps moins volatils non étudiés.

#### Sur le pentaméthyléthol et ses dérivés;

par M. H. A. BOUTLEROW (1).

Le pentaméthyléthol est un alcool heptylique tertiaire, représentant l'alcool éthylique cinq fois méthylé  $C(CH^3)_3-C(CH^3)_2-OH$ , que l'auteur obtient par l'action de 2 molécules de zinc-méthyle sur une molécule de chlorure de triméthylacétyle. Le mélange récent

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 176.

est verdâtre et fournit de la pinacoline par l'action ménagée de l'eau. Si l'on abandonne le mélange à lui-même, il devient d'un vert foncé après quelques heures avec des reflets rouges. Après quelques semaines il perd ces reflets et redevient d'un vert pâle. Ce mélange verdâtre reste longtemps liquide, et ce n'est qu'après plusieurs mois qu'il laisse déposer des cristaux. Si l'on chauffe le mélange précédent à  $400^{\circ}$  en tubes scellés, sa couleur verte passe au rouge et il y a émission de gaz ; par le refroidissement, il ne se dépose pas de cristaux. Mais si l'on ajoute quelques fragments de sodium au mélange, qu'on abandonne celui-ci pendant plusieurs jours à froid, puis qu'on le décante du zinc mis en liberté et qu'on chauffe à  $60-65^{\circ}$ , on obtient par le refroidissement une masse cristalline.

Le produit cristallin dégage du gaz des marais par l'action de l'eau ; l'addition d'acide chlorhydrique, pour dissoudre l'oxyde de zinc formé, sépare du mélange aqueux une couche huileuse dans laquelle nagent de longues aiguilles. Distillée, cette huile donne d'abord quelques gouttes liquides, probablement de la pinacoline, puis le corps cristallisable, enfin un produit liquide à point d'ébullition élevé. On purifie le produit cristallisé par plusieurs distillations avec l'eau et expression dans du papier. L'analyse de ce produit conduit à la formule  $C^{14}H^{34}O^2$ , soit  $2C^7H^{16}O + H^2O$  ; c'est l'hydrate de pentaméthyléthol, correspondant aux hydrates d'alcool pseudopropylique et de triméthylcarbinol.

L'hydrate de pentaméthyléthol forme de longues aiguilles transparentes, notablement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'addition d'eau à la solution alcoolique de l'hydrate en sépare celui-ci en un amas d'aiguilles enchevêtrées. Ce composé est extrêmement volatil, même à la température ordinaire ; chauffé avec de l'eau, il se dégage bien avant  $100^{\circ}$  et distille entièrement avec les premières gouttes d'eau, tandis qu'une partie se dépose en cristaux sur les parois du vase. Son odeur est caractéristique ; elle rappelle à la fois celle du moisi et celle du camphre, sa saveur est brûlante. Les cristaux fondent vers  $83^{\circ}$  et se concrètent de nouveau à  $80^{\circ}$ . Le produit bout à  $100^{\circ}$  en perdant de l'eau ; le thermomètre monte alors vers  $130^{\circ}$  et la combinaison anhydre commence alors à distiller. Cette dissociation de l'hydrate a déjà lieu lentement à froid, en présence de baryte caustique par exemple.

Le pentaméthyléthol  $C^7H^{16}O = C^2(CH^3)^3OH$  est liquide à la



température ordinaire ; refroidi, il se prend en une masse composée d'aiguilles blanches qui fondent vers  $+17^{\circ}$ . Ces cristaux introduits dans le produit liquide déterminent sa cristallisation à  $15^{\circ}$  ; on obtient alors de longues aiguilles. Il distille à  $131-132^{\circ}$ . Il est très-avide d'eau et se transforme alors en hydrate cristallisé.

Le caractère alcoolique du pentaméthyléthol ressort clairement de sa transformation en combinaisons halogénées.

*Chlorure de pentaméthyléthol*  $C^7H^{15}Cl = C^2(CH^3)^5Cl$ . — Il a été préparé par l'action du  $PCl^5$ , employé en très-léger excès, sur l'hydrate de pentaméthyléthol. L'addition d'eau au produit de la réaction en sépare le chlorure à l'état solide. Ce chlorure présente une ressemblance frappante avec le camphre artificiel (chlorhydrate de camphène), tant par son odeur que par son aspect. Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et s'en dépose par le refroidissement en aiguilles blanches mal déterminées. Il fond à  $136^{\circ}$  en un liquide qui se concrète en masse cristalline par le refroidissement. Chauffé plus fort, il se sublime. Cette sublimation s'effectue déjà à froid ; en effet si on l'enferme dans un tube, les parois de celui-ci se recouvrent de cristaux prismatiques brillants.

*Iodure*  $C^7H^{15}I = C^2(CH^3)^5I$ . — Il se forme par l'action d'un courant de  $IH$  sur une solution alcoolique de l'hydrate et se sépare en flocons blancs et denses. C'est une masse camphrée, peu soluble dans l'alcool, brunissant à l'air. Il fond vers  $140-142^{\circ}$  en se décomposant en partie ; il est aussi partiellement sublimable.

*Nouvel heptylène*  $CH^2 = C \begin{smallmatrix} C(CH^3)^3 \\ < \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ . — L'iodure a été traité par un mélange de potasse alcoolique et de potasse pulvérisée. Après quelque temps d'ébullition, il se sépare de l'iodure de potassium. On distille ensuite et on traite le produit distillé par l'eau. Celle-ci sépare une huile incolore et légère incristallisable, douée d'une odeur caractéristique de camphre et de térébenthine et qui constitue le nouvel heptylène. Celui-ci absorbe avidement les hydracides, à la manière de l'essence de térébenthine et régénère les éthers halogénés.

Il se combine au brome pour donner le *bromure*  $C^7H^{14}Br^2$ . Ce bromure est un corps solide, translucide, fusible à une douce chaleur.

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

---

### EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 19 NOVEMBRE 1875.

Présidence de M. Berthelot.

La Société reçoit les envois suivants :

1° *Discorso di apertura della classe III del 1° congresso della Società italiana per il progresso delle scienze (XII congresso degli scienziati italiani)*, del prof. S. CANNIZZARO.

2° *Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg*, 2° livraison, 1875.

Sont nommés membres résidants : MM. THEYE, ingénieur ; aide-préparateur d'analyse chimique à l'École centrale, 121, boulevard Haussmann, à Paris.

SULLIOT, industriel, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.

Ernest NICKLÈS, rue Blomet, n° 150, à Vaugirard.

Sont nommés membres non résidants : MM. MARTIN, professeur à Châlons-sur-Marne.

Arthur RICHET, chimiste, à Desertines, près Montluçon (Allier).

Emilio NÖLTING, chimiste, chez MM. Renard, Villette et Bunont, à Lyon, cité Lafayette.

Albino Gonsalves DE CARVALHO, pharmacien en chef de l'hôpital de la marine à Rio de Janeiro.

François LUMAY, pharmacien, à Rio de Janeiro.

TSCHERNIAK, au laboratoire de l'École de médecine.

M. Willm communique 1° une note de M. SCHEURER-KESTNER sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique, dans l'opération industrielle de la concentration.

2° Une note sur les acides nitronaphtyle-sulfureux et sur leurs dérivés, par M. P. T. CLEVE.

M. Cazeneuve présente une note de M. le Dr Frantz GLÉNARD

sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation.

M. A. PETIT expose ses expériences sur la transformation de l'amidon par l'action de la diastase et sur la production d'une nouvelle matière sucrée.

M. DE CLERMONT rend compte de quelques réactions que présente la sulfophénylurée, préparée par double décomposition au moyen du sulfocyanate d'ammonium et du chlorhydrate de phénylamine.

M. BERTHELOT expose ses expériences sur l'oxydation de diverses matières organiques par le permanganate de potasse. En rendant ce réactif tour à tour alcalin et acide, on peut doser exactement l'acétylène dans un mélange ne renfermant pas d'autres corps oxydables : il est changé en totalité en eau et acide carbonique.

L'aldéhyde, traitée par le permanganate fortement acide, absorbe très-exactement à froid deux équivalents d'oxygène en se changeant en acide acétique; mais cette réaction exige pour s'accomplir une proportion de permanganate presque triple de la quantité théorique, le réactif donnant lieu à des oxydes manganiques intermédiaires que l'aldéhyde ne réduit pas davantage. Pour doser l'oxygène consommé, il faut, comme à l'ordinaire, compléter l'oxydation du permanganate au moyen de l'acide oxalique. L'alcool isopropylique, au contraire, n'est oxydé que lentement à froid par le réactif acide, qui ne le transforme que peu à peu en acétone.

MM. FRIEDEL et GUÉRIN ont étudié les azotures de titane et trouvé qu'à côté de l'azoture  $Ti^3Az^4$ , correspondant à l'acide titanique, il en existe un autre  $TiAz$  ou plutôt  $Ti^2Az^2$ , répondant au sesquioxyde. Celui-ci s'obtient par le procédé par lequel M. Woehler pensait avoir préparé un azoture  $TiAz^2$ ; le produit obtenu par l'illustre savant était un mélange d'azoture et de sesquioxyde. Lorsque la réaction est poussée assez loin, on obtient l'azoture  $Ti^2Az^2$ , sous la forme d'une poudre jaune de lait.

Le même azoture s'obtient lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène l'azoture rouge cuivré  $T^3Az^4$ .

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Sur la coagulation spontanée du sang; gaz du sang avant et après la production de la fibrine. — Réponse à la dernière note de MM. Mathieu et Urbain; par M. Arm. GAUTIER.

On sait que MM. Mathieu et Urbain admettent que l'acide carbonique dissous dans le plasma du sang extravasé est la cause de sa coagulation, et que, pendant la vie, la fibrine n'est pas coagulée parce que le gaz acide, de même que l'oxygène, est combiné aux globules rouges.

Sans adopter ni combattre cette théorie, que j'ai même exposée dans mon article SANG du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de Ad. Wurtz, t. II, p. 1421, j'avais fait sur le rôle que joue le sel marin pour empêcher la coagulation quelques expériences que j'ai publiées aux *Comptes-rendus*, t. LXX, p. 1360 et qui peuvent se résumer ainsi : Le sel marin ajouté à la dose de 5 % au sang de bœuf maintenu à 8° en empêche la coagulation. On peut alors en séparer le plasma par filtration, et le coaguler à volonté, même au bout de 3 semaines, par addition d'eau ; on peut le sécher dans le vide, et même le porter à 100°, sans qu'il perde la propriété de se coaguler dès qu'il est redissous dans l'eau. J'ajoutais incidemment : ces expériences me semblent n'être pas favorables à la théorie de MM. Mathieu et Urbain. C'est contre cette observation, qui contient cependant une réserve, que ces auteurs ont publié une note insérée au dernier n° du *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, note à laquelle je demande la permission de répondre brièvement.

Je n'avais pas pour but, en publiant mes observations sur l'influence qu'exerce le sel marin pour entraver la coagulation de la fibrine, de contrôler la théorie de MM. Mathieu et Urbain sur le rôle que jouerait l'acide carbonique dans la coagulation du sang ; toutefois, mes expériences me paraissent ne point être favorables à leur théorie ; en effet, si l'acide carbonique qui sort du globule rouge après l'extravasation du sang est la cause de la coagulation, celle-ci devra être empêchée si l'on prive le plasma coagulable de ses globules et de tout son acide carbonique. Or j'ai

remarqué que le plasma salé à 6 % peut être entièrement desséché dans le vide, pulvérisé et séché de nouveau, sans perdre le pouvoir de se coaguler spontanément dès qu'on le dissout dans l'eau distillée. Il est bien évident que, de même que l'albumine d'œuf, le plasma perd son acide carbonique dans le vide sec, non-seulement celui qui était dissous, mais celui qui était faiblement uni aux phosphates alcalins. L'acide carbonique *libre* n'existe donc plus dans la solution aqueuse de plasma préalablement desséché, et lorsqu'elle se coagule spontanément, on ne saurait dire que le gaz acide ait provoqué ce phénomène.

Bien plus, j'ai fait la remarque que ce même plasma sec peut être chauffé à 100° et même quelque temps à 110°, température qui décompose jusqu'aux bicarbonates, sans perdre la propriété de donner spontanément des flocons fibrineux lorsqu'on le reprend par l'eau. Cette seconde observation ne me paraît pas davantage confirmer la théorie de mes honorables contradicteurs.

Enfin j'ai fait passer d'abord lentement, puis à refus, un courant d'acide carbonique dans du plasma sanguin maintenu à 8° et salé à 5 % sans qu'il y eût à aucun moment la moindre coagulation. Dans ces conditions, en admettant *comme un minimum* que la quantité d'acide carbonique dissoute dans le plasma n'est égale qu'à celle que MM. Mathieu et Urbain nous apprennent se dissoudre dans une solution maintenue à 21° de 4, 5 % de sel marin dans l'eau distillée, 70<sup>cc</sup> d'acide carbonique, *au moins*, auraient été dissous dans 100<sup>cc</sup> de plasma contenant environ 5<sup>gr</sup> de fibrine humide (*Compt. rend. t. LXXI, p. 373*). Or, d'après ces mêmes auteurs, le sang extravasé, avant toute coagulation, ne contient que 54, 8<sup>cc</sup> d'acide carbonique enlevable par la pompe à mercure. Donc la quantité de ce gaz qui se dissout dans le plasma salé serait plus que suffisante pour en produire la coagulation.

D'ailleurs, d'après MM. Mathieu et Urbain, 60<sup>gr</sup> de fibrine humide coagulée, redissoute par le nitre et acidulée, donnerait 90<sup>cc</sup> d'acide carbonique ; 7<sup>cc</sup>, 5 de ce gaz acide seraient donc capables, en s'unissant 5<sup>gr</sup> de fibrine humide du plasma, d'en produire la coagulation. Or nous venons de voir que dans notre plasma saturé d'acide carbonique cette quantité de 5<sup>gr</sup> de fibrine restait sans donner de coagulum en présence de 70<sup>cc</sup> au moins du même gaz.

Des expériences de MM. Mathieu et Urbain (*Compt. rend.*

t. LXXI, p. 373), il résulte que l'acide carbonique possède une moindre solubilité dans les solutions de sel marin, que dans l'eau distillée elle-même. Ainsi ils trouvent qu'à 21°, 100<sup>cc</sup> d'eau distillée dissolvent 80<sup>cc</sup> d'acide carbonique, tandis que 100<sup>cc</sup> d'une solution à 4,5 % de sel marin ne dissolvent plus que 70<sup>cc</sup>, 20 du même gaz et que 100<sup>cc</sup> d'une solution saturée de sel marin ne dissolvent que 26<sup>cc</sup>,3 de CO<sup>2</sup>. D'après ces observations, le sel marin ajouté au sang, loin d'empêcher le départ de l'acide carbonique simplement [dissous, le favoriserait au contraire. Or, en étudiant avec soin l'année dernière diverses méthodes pour extraire exactement les gaz du sang, j'ai, dans une série d'expériences, cherché par l'addition de divers sels à empêcher la coagulation pendant l'extraction des gaz. J'ai voulu éviter ainsi une cause d'erreur très-notable et que beaucoup d'auteurs paraissent avoir méconnue : l'englobement des gaz à extraire dans le caillot fibrineux, qui se forme pendant l'extraction et la rend très-imparfaite.

Pour maintenir le sang liquide, j'ai essayé l'action de sels neutres et reconnu que seuls les chlorures alcalins donnaient de bons résultats ; je citerai les 2 séries d'expériences suivantes :

J'ai trouvé pour les gaz extraits du sang veineux d'un bœuf, entre 41° et 43°, calculés à 0° et 760<sup>mm</sup>.

| 1 <sup>re</sup> Expérience faite<br>à 1 h. 15'.               | 2 <sup>e</sup> Expérience faite<br>à 3 h.                                              | 3 <sup>e</sup> Expérience faite<br>à 4 h. 34'.                       |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| { 100 sang défibriné<br>17 <sup>cc</sup> 5 eau dist. bouillie | { 100 sang pur<br>18 <sup>cc</sup> 2 eau dist. bouillie<br>3 <sup>cc</sup> 2 sel marin | { 100 sang défibriné<br>17 <sup>cc</sup> 5 eau distillée<br>bouillie |
| CO <sup>2</sup> .... 41 <sup>cc</sup> 57                      | 41,13                                                                                  | 42,5                                                                 |
| Az..... 3 73                                                  | 2,56                                                                                   | { 12,19                                                              |
| O..... 9 14                                                   | 10,73                                                                                  |                                                                      |

Pour un autre animal, j'ai extrait de son sang veineux, entre 27 et 29°, 5 gaz réduits à 0° et 760<sup>mm</sup>.

| 1 <sup>re</sup> Expérience faite<br>à 11 h.   | 2 <sup>e</sup> Expérience faite<br>à 12 h. 3'.  | 3 <sup>e</sup> Expérience faite<br>à 3 h. |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| { 100 sang défibriné<br>20 c. c. eau bouillie | { 100 sang pur<br>21 c. c. eau<br>4,2 sel marin | { 100 sang défibriné<br>20 c. c. eau      |
| CO <sup>2</sup> .... 31,25                    | 32,01                                           | 33,61                                     |
| Az..... 2,79                                  | 1,85                                            | 2,01                                      |
| O..... 4,29                                   | 4,88                                            | 2,67                                      |

Mon intention était de rechercher si le sang défibriné à l'abri

de l'air contient les mêmes gaz que celui dont on entrave toute coagulation par le sel marin.

Pour cela, comme on le voit, je faisais toujours 3 expériences, la première et la dernière avec du sang défibriné étendu de la même quantité d'eau que le sang salé; l'intermédiaire avec du sang salé. La moyenne entre les gaz de la 1<sup>re</sup> et de la 3<sup>e</sup> extraction me permettait de conclure approximativement l'état de ces gaz dans le sang défibriné au moment de la 2<sup>e</sup> expérience, faite sur le sang salé. Or, si l'on prend cette moyenne, en se bornant ici à considérer seulement le gaz carbonique, on trouve :

|                                      | CO <sup>2</sup> p. o/o sang défibriné | CO <sup>2</sup> p. o/o sang total salé. |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> série d'expériences. | 42,03                                 | 41,13                                   |
| 2 <sup>e</sup> série d'expériences.. | 32,43                                 | 32,01                                   |

On peut conclure de ces expériences : 1<sup>o</sup> qu'il existe autant d'acide carbonique dans le sang d'où la fibrine s'est déjà séparée que dans celui dont on empêche toute coagulation par un sel qui hâte plutôt qu'il n'empêche le départ de l'acide carbonique comme nous l'avons vu plus haut ; 2<sup>o</sup> que le sel marin n'agit pas pour entraver la coagulation en s'emparant de l'acide carbonique du plasma, puisqu'il n'a pour ce gaz aucune affinité et permet le départ intégral dans le vide de toute la partie de ce gaz dissoute dans le sang.

Nous venons de voir : 1<sup>o</sup> que la fibrine du plasma séché dans le vide ou à 100° et exempt de CO<sup>2</sup> libre se coagule spontanément quand on dissout ce plasma dans l'eau ; 2<sup>o</sup> que le plasma salé à 4 o/o et saturé d'acide carbonique reste incoagulable, à moins qu'on ne l'étende d'eau, sans que le sel marin jouisse toutefois d'aucune affinité spéciale pour l'acide carbonique ; 3<sup>o</sup> que le sang défibriné contient autant d'acide carbonique libre que celui où la fibrine reste incoagulée, grâce à l'addition du sel marin ; nous ne pouvons donc admettre que l'acide carbonique soit comme le veulent MM. Mathieu et Urbain l'agent qui coagule la fibrine du sang. Une expérience de M. Frantz Glénard, faite du reste avant les nôtres, et que l'on me permettra de rappeler ici en deux mots, me semble à elle seule suffire pour mettre à néant la théorie que je combats ici quelle que soit d'ailleurs la réponse insuffisante que MM. Mathieu et Urbain lui aient faite. Il prend une anse de jugulaire d'âne contenant du sang liquide compris dans le vaisseau entre deux ligatures. Ce segment est suspendu dans une

enceinte pleine d'acide carbonique. Au bout de 24 heures de séjour dans ce gaz, le vaisseau est ouvert, le sang est trouvé saturé de gaz mais complètement liquide. Il suffit de l'agiter à l'air pour qu'il se coagule.

Je pense donc que mes expériences sur le plasma salé que je rappelais plus haut, que l'étude des gaz du sang avant et après toute coagulation, faite dans l'hiver de 1874, et que les observations de M. Glénard que je connaissais aussi lorsque j'écrivais en mai 1875 ma note des *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1421 à laquelle répondent MM. Mathieu et Urbain, me donnaient le droit d'émettre un doute sur leur théorie de la coagulation du sang. Je n'ai qu'à exprimer un vœu ; c'est que de cette discussion, et des travaux qu'elle pourra susciter de part et d'autre, puisse sortir la notion véritable de la cause encore obscure de la formation en apparence spontanée de la fibrine insoluble. Je me propose d'ailleurs de revenir bientôt sur ce sujet pour démontrer que l'agent transformateur est exsudé du globule rouge, comme je l'écrivais déjà en 1873 dans mon *Traité de chimie appliquée à la physiologie*, etc., t. I, p. 508.

**Combinaison du phénol avec le sulfate de quinine ;**  
par M. S. COTTON.

Parmi les combinaisons que le phénol est susceptible de contracter avec les alcaloïdes végétaux et leurs sels, il en est une digne à plusieurs égards d'attirer l'attention et pouvant être prise pour type, tant à cause de la facilité avec laquelle elle se produit que de son degré de fixité.

Ce nouveau produit intéressera vivement, je l'espère, le corps médical en raison des applications thérapeutiques dont il peut être l'objet.

Je veux parler de la combinaison de sulfate de quinine et de phénol dont j'ai fait connaître l'existence et le mode de préparation il y a déjà quelque temps (*Lyon médical*, t. XIX, p. 480 et 666) et que je me propose d'étudier plus longuement aujourd'hui, bien que ce travail contienne encore quelques lacunes.

Lorsqu'à une solution saturée de sulfate de quinine (sulfate basique des pharmacies), ou sur le point de l'être, et ne donnant aucune cristallisation par le refroidissement, l'on ajoute une so-



lution également alcoolique de phénol (dans les deux cas alcool à 80°-93°), on ne tarde pas à voir apparaître une cristallisation mamelonnée qui envahit rapidement la masse.

Ce phénomène n'est point dû, comme on pourrait le supposer d'abord, à l'insolubilité du sulfate de quinine dans une solution alcoolique de phénol ; mais bien à la formation d'un nouveau corps auquel je donnerai le nom de *sulfate de quinine phénaté*, pour le distinguer du véritable *sulfophénate de quinine* obtenu par la combinaison de l'acide sulfophénique avec la quinine. Il s'en distingue, en effet, par un caractère très-important que je ferai connaître plus loin.

On pourrait tout aussi bien le nommer sulfate de *phénol-quinine*, de même que nous disons *sulfate d'iodoquinine*, car il n'est pas nécessaire, pour obtenir ce composé d'employer le sulfate de quinine tout préparé ; une solution alcoolique mixte de quinine et de phénol additionnée d'acide sulfurique le laisse déposer immédiatement.

Ce nouveau sel jouit des propriétés suivantes :

Dans de l'alcool à 80°-93° il cristallise en masses mamelonnées constituées par des cristaux finement aiguillés, groupés autour d'un centre commun.

Dans l'eau, la cristallisation est analogue, avec la différence que les cristaux, toujours beaucoup plus courts que ceux du sulfate de quinine préparé dans les mêmes conditions, sont plus ou moins étoilés, et ceux qui se forment spontanément, sur la lame du microscope, par évaporation à l'air libre, affectent la forme de houppes ou de balayettes. Sa solubilité dans l'alcool est bien moins grande que celle du sulfate de quinine, puisque une solution de 1 gramme de sulfate de quinine dans 80° d'alcool à 90° laisse déposer par refroidissement une forte proportion du nouveau composé lorsqu'on y a ajouté du phénol.

Il n'a nullement l'odeur du phénol, qui perd aussi dans cette combinaison ses propriétés caustiques. Et cependant après plusieurs lavages à l'éther pour enlever les dernières traces de phénol non combiné, et plusieurs cristallisations dans l'eau, il est facile d'y constater : 1° la présence de la quinine par le chlore et l'ammoniaque avec la différence que, au lieu d'obtenir un vert violacé, analogue au vert à l'iode, comme avec le sulfate de quinine, on a un vert d'herbe se rapprochant de la teinte du vert à l'aldéhyde ; 2° de l'acide sulfurique par les sels de baryte, et

3<sup>e</sup> du phénol par l'action de l'acide nitrique concentré suivie de l'action de l'ammoniaque. La couleur jaune intense qui apparaît indique clairement qu'il s'est produit une forte proportion de picrate d'ammoniaque.

On obtiendra le même résultat après avoir exposé le sel purifié à une température de 150° pendant une journée entière.

L'insolubilité de ce sulfate phénaté dans l'alcool peut servir à reconnaître et à séparer le sulfate de quinine du sulfate de cinchonine et partant les bases elles-mêmes d'après ce qui a été dit plus haut, car le sulfate de cinchonine ne produit pas de composé insoluble. On pourrait même appliquer cette réaction à la séparation des deux bases ou au dosage des alcoïdes des quinquinas, si l'ammoniaque n'était pas impuissante à enlever complètement le phénol à la quinine précipitée de ce sel, même par plusieurs traitements. A la rigueur l'on y arriverait en transformant la quinine en nitrate et précipitant de nouveau.

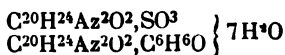
Le phénol a non-seulement perdu son odeur et sa causticité dans cette combinaison, mais il s'y soustrait à certains réactifs très-énergiques. Les hypochlorites signalés par M. Berthelot comme un moyen facile de reconnaître la présence du phénate d'ammoniaque; le bro ne et les hypobromites que j'ai indiqués moi-même (*Bul. de la Soc. chim.*, janv. 1874) comme des réactifs infiniment plus sensibles que les hypochlorites, sont impuissants à bleuir un mélange de ce sel et d'ammoniaque. Il en est de même de l'aniline avec les hypochlorites.

Par contre, le sulfate de quinine a tant d'affinité pour le phénol qu'il l'enlève à l'ammoniaque dans certaines proportions.

Cette double propriété du sulfate de quinine, de s'appropriier le phénol en le rendant insensible aux hypobromites et de l'enlever à l'ammoniaque, m'a suggéré l'idée de créer une méthode de dosage volumétrique du phénol, méthode que je ferai connaître en détail prochainement.

Une première analyse que je me propose de vérifier, indique que le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation est de 7 comme dans le sulfate; mais l'équivalent d'eau de constitution du sulfate de quinine serait remplacé par un équivalent de phénol.

Le sel répondrait à la formule :



Il jouit d'un pouvoir antiseptique considérable. Exposé à l'air,

à la température ordinaire et par un temps sec, il offre cela de particulier qu'il perd en 24 heures autant d'eau de cristallisation que le sulfate de quinine en 7 jours. Comme si l'addition du phénol donnait de l'instabilité au sel hydraté.

Voici, du reste, les chiffres obtenus. Les deux sels ayant été préparés dans des conditions identiques, et exposés l'un à côté de l'autre aux mêmes influences, après avoir été exprimés fortement entre du papier joseph jusqu'à absorption complète de l'humidité.

| Sulfate de quinine.    |        | Sulfate de quinine phénaté. |        |
|------------------------|--------|-----------------------------|--------|
|                        | gr. c. |                             |        |
| Prise d'essai.....     | 1,455  | Prise d'essai....           | 1,273  |
| Après 1 jour.....      | 1,332  | Après 24 heures....         | 1,0505 |
| — 2 — .....            | 1,265  | .....                       | "      |
| — 3 — .....            | 1,247  | .....                       | "      |
| — 4 — .....            | 1,236  | .....                       | "      |
| — 5 — .....            | 1,225  | .....                       | "      |
| — 6 — .....            | 1,21   | .....                       | "      |
| — 7 — .....            | 1,20   | .....                       | "      |
| — 8 — .....            | 1,20   | .....                       | "      |
| Après exposit. à 150°. | 1,135  | Après exposit. à 150°.      | 1,001  |
| Par exposition à l'air |        | Par exposition à l'air      |        |
| revient à.....         | 1,195  | revient à... ..             | 1,042  |

La perte de poids que subissent ces deux sels à 150° peut tout aussi bien être prise pour de l'eau d'interposition que pour de l'eau d'hydratation, puisqu'une simple exposition à l'air ramène sensiblement le poids primitif (1).

Si l'on chauffe du sulfate de quinine de 130° à 140°, de façon à lui enlever complètement son eau d'hydratation, et qu'on le dissolve ensuite dans de l'*alcool absolu*, il ne se produira pas de cristallisation par addition de phénol, même dans une solution relativement concentrée. Mais quelques gouttes d'eau suffiront pour déterminer instantanément la prise en masse du liquide, comme dans la sursaturation des sels. C'est un hydrate qui a pris naissance.

Avec le sulfate de quinine ordinaire et le phénol, la cristallisation a eu lieu par le refroidissement quoiqu'un peu moins vite que dans l'alcool à 90°.

Sa solubilité dans l'eau, plus grande que celle du sulfate de quinine, devient presque nulle en présence d'un excès de phénol.

(1) Les traités de chimie disent que la sulfate de quinine exposé à l'air perd environ 6 éq. d'eau d'hydratation et que le 7° ne se dissipe qu'à 120°.

Si, par exemple, l'on porte à l'ébullition l'alcool dans lequel le sel a pris naissance, de façon à retirer tout l'alcool, après l'avoir additionné d'un tiers d'eau, le sel se déposera englobant tout le phénol ; et les cristaux qui laisseront égoutter un liquide parfaitement limpide posséderont, après dessiccation à l'air libre et à la température ordinaire, une forte odeur de phénol, sans en avoir la causticité, comme si un certain nombre d'équivalents de ce corps avaient remplacé l'eau de cristallisation. Le même phénomène a lieu avec le *phosphate de quinine*. Mais ce phénol, imparfaitement fixé est susceptible d'être enlevé par un grand nombre de lavages à l'éther.

L'acide sulfurique rend très-soluble le sulfate de quinine phénaté sans séparer du phénol. Néanmoins la fluorescence de la quinine est considérablement diminuée.

Lorsqu'on le chauffe au point de le carboniser partiellement, il dégage des vapeurs de phénol et le résidu ne cède à l'alcool qu'une substance brun sale.

Au contraire, si dans les mêmes conditions l'on carbonise incomplètement le sulfophénate de quinine obtenu par la combinaison de l'acide sulfophénique avec la quinine, le résidu charbonneux cède à l'alcool une belle matière colorante pourpre jouissant de quelques propriétés de l'acide rosolique, en même temps qu'un produit pyrogéné de la quinine que je me propose d'étudier à son tour.

Ce caractère remarquable suffirait toujours pour distinguer le *sulfate de quinine phénaté* du *sulfophénate de quinine*, s'il n'en existait d'autres non moins importants que je ferai connaître ultérieurement.

**Préparation de l'acétate d'ammoniaque et de l'acétamide ;  
par M. J.-A. ROORDA SMIT.**

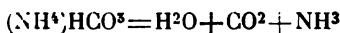
*Acétate d'ammoniaque.* — On prépare ordinairement l'acétate d'ammoniaque cristallisé en saturant l'acide acétique cristallisable par l'ammoniaque.

La méthode suivante, que j'ai employée pour obtenir de grandes quantités d'acétate d'ammoniaque cristallisé et d'acétamide, est beaucoup plus simple et plus expéditive.

L'acide acétique cristallisable étant introduit dans un ballon

spacieux et chauffé au bain-marie, on ajoute de petits fragments de carbonate d'ammoniaque solide. Ceux-ci se dissolvent immédiatement avec une vive effervescence, et il est facile de neutraliser ainsi complètement, en peu de temps, de grandes quantités d'acide acétique. Par le refroidissement du liquide, et après un repos plus ou moins long, il s'en sépare de grands cristaux d'acétate d'ammoniaque.

Voici ce qui se passe dans cette opération : à la température du bain-marie, le carbonate d'ammoniaque se dissocie entièrement en  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et eau :



Cette dissociation a déjà lieu à  $76^\circ$ , et la tension des gaz dégagés est égale environ, à cette température, à la pression atmosphérique. En même temps, l'acétate d'ammoniaque reste fondu à la température du bain-marie. Il y a donc, en réalité, passage d'un courant d'ammoniaque et d'acide carbonique, ce dernier gaz traversant la masse sans être absorbé.

*Acétamide.* — Pour obtenir l'acétamide, on a ordinairement recours à la distillation de l'acétate d'ammoniaque. Dans cette distillation, il se dégage d'abord de l'ammoniaque libre, puis de l'acide acétique cristallisable ; enfin, de  $200^\circ$  à  $222^\circ$ , il passe de l'acétamide presque pure, qui, par une nouvelle distillation dans laquelle on recueille à part les produits volatilisés de  $215^\circ$  à  $222^\circ$ , peut être obtenue à l'état de pureté parfaite. Les produits distillés au-dessous de  $200^\circ$ , qui sont toujours acides, peuvent, après avoir été neutralisés par l'ammoniaque, fournir une nouvelle quantité d'acétamide.

Au lieu de saturer par l'ammoniaque, il est toutefois plus simple d'employer, ici également, du carbonate d'ammoniaque. Les produits distillés au-dessous de  $200^\circ$  sont alors, tout comme l'acide acétique dans la préparation de l'acétate d'ammoniaque, chauffés au bain-marie dans un ballon de grande capacité et neutralisés par l'addition de carbonate d'ammoniaque.

Ensuite ils peuvent être transformés, par une nouvelle distillation, en acétamide.

En faisant usage de cette méthode, il est facile d'obtenir, dans un temps relativement court, presque la quantité théorique d'acétamide qui correspond à l'acétate d'ammoniaque employé.

L'acétate d'ammoniaque cristallin et l'acétamide préparés par cette méthode ne reviennent guère qu'à  $\frac{1}{3}$  du prix commercial.

Réaction du sulfite d'ammoniaque sur la nitrobenzine;  
par M. J.-A. ROORDA SMIT.

La réaction du sulfite d'ammoniaque sur les combinaisons nitrées a été essayée, pour la première fois, par Piria, qui soumit la nitronaphtaline à l'influence de ce sel.

La nitronaphtaline fut dissoute dans l'alcool, puis mélangée avec une solution aqueuse de sulfite d'ammoniaque, et ce mélange fut chauffé au bain-marie avec addition de carbonate d'ammoniaque pour maintenir une réaction alcaline. Piria (1) obtint de cette manière les sels ammoniacaux de deux acides isomères : l'acide thionaphtamique et l'acide naphthionique, répondant tous deux à la formule empirique  $C^{10}H^{12}Az^2SO^3$ .

Laurent démontra que l'acide naphthionique était de l'acide amidonaphtylsulfureux ; en faisant agir l'acide sulfurique sur la nitronaphtaline, il avait obtenu l'acide naphtylsulfureux nitré et à l'aide de celui-ci, par la substitution du groupe  $AzH^2$  à  $AzO^2$ , un acide amidonaphtylsulfureux, identique avec l'acide naphthionique de Piria (2).

L'acide thionaphtamique a une autre constitution, savoir :  $C^{10}H^7AzH.O_3H$ . L'acide naphthionique étant représenté par la formule  $C^{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} AzH^2 \\ SO^3H \end{array} \right.$ .

La différence est donc, que dans l'acide thionaphtamique il n'y a qu'une seule chaîne latérale ( $AzH.SO^3H$ ) unie au noyau naphthalique, tandis que l'acide naphthionique possède deux de ces chaînes  $AzH^2$  et  $SO^3H$ .

Plus tard, la réaction du sulfite d'ammoniaque sur les corps nitrés a été appliquée par MM. Carius et Hilkenkamp aux dérivés nitrés de la série benzolique.

M. Hilkenkamp (1) a dissous de la nitrobenzine dans l'alcool absolu, et y a ajouté, pour 1 molécule de la combinaison nitrée, 3 molécules de sulfite d'ammoniaque solide ; il a ensuite chauffé au bain-marie pendant 6 ou 7 heures, en maintenant la réaction alcaline par l'addition de carbonate d'ammoniaque, et en reversant sans cesse sur les matières réagissantes les produits ammoniacaux distillés.

(1) *Ann. Chim. Phys.* [3], t. xxxi, p. 317.

(2) Laurent, *Comptes rendus*, t. xxxi, p. 537.

(3) *Ann. Chem. Pharm.*, xcv, 86; *Ann. Chim. Phys.* [3], t. xlv, p. 344.

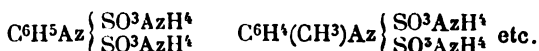
La masse ayant alors été séparée par la filtration du sulfate d'ammoniaque déposé, la dissolution alcoolique laissa cristalliser des aiguilles et des lamelles. Les aiguilles étaient le sel ammoniacal de l'acide sulfanilique  $C^6H^5AzH.SO^3AzH^4$ ; quant aux lamelles, M. Hilkenkamp suppose qu'elles constituaient la combinaison :



Il fonde cette supposition sur la circonstance que la nitrobenzine employée n'était pas chimiquement pure, mais contenait de la dinitrobenzine.

Les résultats obtenus par M. Carius (*Zeitschrift f. Ch.*, 1861, 638) diffèrent des précédents. Ce chimiste a traité la nitrobenzine, le nitrotoluène, etc., par le sulfite d'ammoniaque solide, en ajoutant aussi du carbonate d'ammoniaque durant l'opération.

Il a obtenu les sels ammoniacaux des acides disulfaniliques :



L'alcool qu'il employa n'était pas absolu, et il n'a pas veillé avec autant de soin que M. Hilkenkamp à ce que la réaction fût toujours alcaline.

Ce défaut d'accord m'a conduit à répéter les expériences de Piria, Carius et Hilkenkamp.

J'avais obtenu ma nitrobenzine par la distillation de la nitrobenzine du commerce; la distillation ne fut pas poussée au-delà de la moitié de la masse primitive, pour prévenir l'explosion de la dinitrobenzine qui pouvait se trouver en mélange.

Le sulfite d'ammoniaque fut préparé en dirigeant un courant de  $SO^2$  et de  $AzH^3$  humides dans l'alcool absolu. Cette méthode (de Muspratt) est la seule bonne pour obtenir ce sel pur. Si l'on fait passer trop de  $SO^2$ , le sulfite acide se dissout dans l'alcool, mais on peut le précipiter en faisant arriver  $AzH^3$  en plus grande abondance. Le sel, ainsi préparé, fut conservé sous une couche d'alcool absolu pour le préserver du contact de l'air et par conséquent de l'oxydation; il ne contenait pas trace de sulfate.

60 grammes de nitrobenzine et 170 grammes de sulfite d'ammoniaque, c'est-à-dire 1 molécule du premier pour 3 molécules du second, additionnés de 1 litre d'alcool absolu, furent chauffés au bain-marie, dans un matras à réfrigérant ascendant. Pour maintenir la réaction alcaline, j'ajoutai du carbonate d'ammo-

niaque. Mais celui-ci, qui se dissocie fortement à cette température, se déposait à l'état cristallin dans le réfrigérant, qu'il finissait par obstruer. Pour remédier à cet inconvénient, je plaçai sur le matras un ballon allongé, d'environ 1 litre de capacité, auquel étaient adaptés deux réfrigérants qu'on enlevait tour à tour pour les débarrasser du dépôt de carbonate d'ammoniaque.

Après avoir chauffé pendant 2 jours, je constatai qu'il y avait encore une quantité notable de nitrobenzine dans la masse réagissante.

Après 4 jours de chauffe, toute la nitrobenzine avait disparu. Le liquide, séparé par le filtre du sulfate d'ammoniaque déposé, fut alors abandonné à la cristallisation. Une autre préparation eut lieu d'après la méthode de Carius ; la réduction de la nitrobenzine, dans ce cas, s'acheva un peu plus vite. Dans une troisième opération, je pris un petit excès de nitrobenzine et suivis de nouveau, quant au reste, la méthode de Hilkenkamp. Toutes ces opérations me donnèrent des cristaux ; en conduisant la réaction suivant la méthode de Hilkenkamp, je n'observai que des lamelles indistinctes. Au sujet de ces préparations, je remarque seulement qu'un léger excès de nitrobenzine est avantageux pour la production du sulfanilate.

Tous ces cristaux étaient un peu colorés, et ceux de la troisième opération étaient encore souillés de nitrobenzine adhérente et non décomposée. Cette coloration et cette nitrobenzine furent enlevées en séchant les cristaux sur une assiette de terre poreuse et les humectant à différentes reprises avec un peu d'alcool. Ensuite les produits des diverses opérations furent soumis, chacun séparément, à une nouvelle cristallisation. Après ces traitements, qui nécessairement occasionnaient des pertes, je ne pouvais pas espérer conserver beaucoup de matière. La quantité des cristaux purs était, en effet, assez petite, et comme en ce moment il m'était impossible de donner plus de temps à ce travail, je mêlai les cristaux provenant des trois préparations, et cela avec d'autant moins de scrupule que la forme et l'aspect étaient les mêmes pour tous, même pour ceux préparés par la méthode de Carius.

Le produit ainsi obtenu, qui aurait dû être un mélange de sulfanilate et de disulfanilate, ayant été soumis à l'analyse, a donné des résultats qui s'accordent exactement avec la formule :





1. 0.3076 gr. ont donné 0.4267 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1559 gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 2. 0.2946 — 0.4061 » 0.1417 » »  
 3. 0.1069 — 0.1310 »  $\text{BaSO}_4$   
 4. 0.1422 — 25 cc. Az (Pression = 760 mm;  $t = 17^\circ$ )

De ces chiffres on tire :

|         | 1     | 2     | 3     | 4    |
|---------|-------|-------|-------|------|
| C.....  | 37,61 | 37,59 | »     | »    |
| H.....  | 5,21  | 5,38  | »     | »    |
| S.....  | »     | »     | 16,74 | »    |
| Az..... | »     | »     | »     | 14,5 |

La formule  $\text{C}^6\text{H}.\text{AzH}.\text{SO}^3\text{NH}^4$  (Hiltkenkamp) et celles de Carius :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{AzH}^4 \\ \text{SO}^3\text{AzH}^4 \end{array} \right\}$  exigent

|                 |    |                 |
|-----------------|----|-----------------|
| C... 39,89 p. % | et | C.... 27,3 p. % |
| H... 5,26 —     |    | H.... 4,99 —    |
| S... 16,84 —    |    | S.... 22,3 —    |
| Az ... 14,73 —  |    | Az.... 14,6     |

Le mélange (?) obtenu par moi correspond donc exactement à la formule  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{SO}^3\text{AzH}^4$ .

J'ai aussi trouvé que le phénylsulfanilate d'ammoniaque, chauffé avec une solution concentrée de potasse, est décomposé et donne lieu à la formation d'aniline; cette réaction est analogue à celle observée par Piria qui, en traitant le thionaphtamate d'ammoniaque par la chaux a obtenu de la naphtylamine.

J'ai, en outre, essayé de modifier la réaction de Piria sur la nitronaphtaline en employant le sulfate d'ammoniaque solide au lieu de sa dissolution. Dans ces conditions, les matières agissaient bien l'une sur l'autre, mais la réaction ne s'effectuait pas avec autant de régularité et de rapidité que lorsqu'on suit la méthode originale de Piria.

**Correspondance de Saint-Petersbourg du 21 novembre; par M. W. LONGUININE. — Séance de la Société chimique du 2/14 octobre 1875.**

M. LIOUBAVINE a traité des modifications que subit l'aldéhyde-ammoniaque sous l'influence de l'air, ainsi que de l'action de la triméthylamine sur l'aldéhyde. L'auteur a étudié les causes de la modification que subit l'aldéhyde-ammoniaque conservée au contact de l'air. Les expériences prouvent que cette modification

n'est produite ni par l'effet de l'oxygène de l'air ni par celui de l'eau, mais bien par celui de l'acide carbonique qui déplace l'aldéhyde de sa combinaison avec l'ammoniaque. L'aldéhyde ainsi déplacée entre en réaction avec le reste de l'aldéhyde-ammoniaque, formant surtout des oxaldines. L'auteur a démontré cette influence par des expériences directes. Il a aussi démontré par expérience que si l'on mélange une solution aqueuse d'aldéhyde-ammoniaque avec de l'aldéhyde, le mélange prend après peu de jours une couleur brun rougeâtre et fournit un dépôt amorphe abondant. La réaction de l'aldéhyde sur l'aldéhyde-ammoniaque donne l'explication du fait observé lors de la préparation de ce dernier corps. En effet, si l'on ne prend pas la précaution d'avoir un excès d'ammoniaque, il se forme des substances orangées sirupeuses.

L'auteur a également observé l'action de la triméthylamine sur l'aldéhyde ordinaire ; si l'on mélange une partie d'aldéhyde anhydre avec deux parties de solution étherée de triméthylamine, au bout de trois ou quatre jours le liquide commence à jaunir et laisse déposer après un mois une résine brunâtre ; en distillant le liquide au bain-marie, on a obtenu beaucoup de triméthylamine et dans la cornue il est resté un liquide ayant une odeur de résine-aldéhyde ; en distillant ce résidu avec de l'eau, l'auteur a obtenu un liquide qui contenait de l'aldéhyde crotonique. En chauffant en tube scellé à 100° des solutions de triméthylamine et d'aldéhyde, on observe un dégagement d'eau, ce qui doit avoir lieu dans la formation de l'aldéhyde crotonique et de la résine-aldéhyde ; ainsi la triméthylamine produit une condensation de l'aldéhyde avec dégagement d'eau et agit comme les autres bases.

2) MM. BEILSTEIN et KOURBATOFF annoncent que dans la réaction du perchlorure d'antimoine sur la nitro benzine, en présence d'éther, il se produit la métachloro-nitrobenzine  $C^6H^4Cl(AZO^2)$  et une dichloro-nitrobenzine  $C^6H^3Cl^2(AZO^2)$  identique avec le produit de la nitration de la *para*-dichlorobenzine solide  $C^6H^4Cl^2$  ; dans la réaction indiquée, il se forme en plus les corps  $C^6H^2Cl^4$  et  $C^6Cl^6$ .

3) M. BORODINE communique une note sur la nitroso-amarine  $C^{21}H^{17}(AzO)Az^3$ , obtenue par l'action de l'azotite de potassium sur une solution d'un sel d'amarine en présence d'acide acétique. La nitroso-amarine cristallise en tables rhombiques et ne se décompose pas à l'air ; elle se décompose entre 149° et 150° en formant de l'oxyde d'azote, de l'azote, de la lophine, et un liquide

ayant une odeur d'amandes amères. Les acides se transforment en amarine, les bases en lophine ; avec le phénol, il donne une coloration bleue caractéristique qui disparaît par l'addition de poudre de zinc. Par suite de l'analogie entre la nitroso-amarine et les dérivés nitrosés des bases imidées connues, l'auteur conclut que l'amarine doit être comptée au nombre des imides.

4) M. Schmit communique de la part de M. ORLOWSKI quelques expériences entreprises pour obtenir l'acide tricarboné intermédiaire entre les acides méthyl-tricarboniques et carballyliques.

En étudiant le liquide qui se forme dans la préparation de l'acide bromosuccinique, et qui, d'après Carius, doit avoir pour composition  $C^2H^3Br^3$ , l'auteur a trouvé que cette substance n'est pas homogène, elle contient entre autres un corps solide qui cristallise en grands cristaux.

Le fascicule contient en outre les mémoires suivants :

1) Faits relatifs à l'ordre dans lequel se fait l'addition et le dégagement des éléments de l'acide iodhydrique dans les combinaisons organiques, par M. Alexandre ZAYTZEFF.

Le but de ce travail est d'expliquer le caractère de plusieurs recherches qui ont été entreprises dans le laboratoire de l'université de Kazan. L'auteur traite : 1° de l'ordre d'addition de l'acide iodhydrique aux hydrocarbures de la série  $C^nH^{2n}$  ; 2° de l'ordre dans lequel les éléments H et I se séparent des iodhydrates des alcools mono-atomiques limites. L'opinion, assez généralement admise que quand HI entre en combinaison avec les hydrocarbures de la série  $C^nH^{2n}$ , l'iode se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, ne tient pas compte de ce qui se produit par exemple dans le cas d'un hydrocarbure de la formule  $CH^3-CH^2-CH=CH-CH^3$ , contenant deux atomes de carbone non saturés et également hydrogénés ; il y avait là une lacune à combler. On peut admettre théoriquement que l'amyène obtenu en partant du diéthylcarbinol, offre une substance propre à ce genre de recherches ; c'est pourquoi MM. WAGNER et ZAYTZEFF ont entrepris de déterminer la structure de cet hydrocarbure et de sa combinaison avec HI. Ces recherches forment le sujet des deux mémoires qui suivent. Pour ce qui est du second point, l'auteur indique le fait généralement connu que parmi les hydrocarbures de la série  $C^nH^{2n}$ , il n'existe en réalité que ceux chez lesquels les affinités libres appartiennent à deux atomes de carbone voisins ; il suit de ce fait d'observation que l'iode et l'hydrogène doivent

se séparer des iodures des alcools mono-atomiques limites en se dégageant des atomes de carbone voisins. D'après l'auteur, cette déduction n'explique l'ordre de séparation des éléments de l'acide iodhydrique que pour les iodures des alcools primaires, et les alcools secondaires et tertiaires qui contiennent des radicaux hydrocarbonés identiques. Elle n'est pas applicable aux iodures des alcools secondaires et tertiaires contenant des radicaux hydrocarbonés différents. Ces questions avaient déjà été étudiées par M. Markovnikoff, mais le nombre de faits alors connus ne lui ont pas permis, suivant M. Zaytzeff, d'arriver à des conclusions exactes. Selon M. Markovnikoff, l'atome de carbone le moins hydrogéné, placé dans de mêmes conditions de voisinage avec un autre atome de carbone plus hydrogéné est le moins capable de perdre son hydrogène. L'auteur, en passant en revue les faits déjà signalés à ce sujet arrive à cette conclusion que, dans le cas où l'atome de carbone uni à l'iode se trouve dans le voisinage de plusieurs atomes de carbone d'une hydrogénation différente, c'est celui de ces atomes qui contient le moins d'hydrogène qui sera le plus capable de perdre son hydrogène. Plusieurs faits observés dans les derniers temps par M. Flavitzki et Pawloff sont cités par l'auteur à l'appui de son opinion.

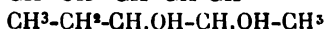
2) A la suite de ce mémoire, purement théorique, vient se placer un mémoire de MM. WAGNER et ZAYTZEFF, sur le bromure d'amyène et le glycol-amyénique du diéthyle-carbinol. Ce mémoire commence par une étude de la structure de plusieurs amyènes sur lesquels on possède suffisamment de données.

Le bromure d'amyène obtenu par les auteurs, en ajoutant goutte à goutte du brome à de l'amyène fortement refroidi, est un liquide incolore qui distille, en se décomposant partiellement, à 178°. Le bromure de l'amyène ordinaire distille entre 170° et 175°; celui de l'éthylamyle à 175°; celui de l'amyène de M. Flavitzki de 175° à 180°. Le glycol-amyénique a été obtenu en partant de ce bromure. Ce dernier a été mélangé à de l'acétate d'argent humecté d'acide acétique cristallisable, et le mélange a été chauffé au bain-marie durant une semaine. Le produit de la réaction, extrait par l'éther, a été traité par la baryte caustique jusqu'à disparition de l'odeur éthérée.

Le glycol obtenu de cette manière distille à 187°,5 sous la pression de 759<sup>mm</sup>,9. C'est un liquide épais et sirupeux, inodore, d'une saveur brûlante et amère. Il diffère par ses propriétés phy-

siques de l'amyglycol de M. Wurtz et de celui de M. Flawitzky.

Dans le but de trouver des indications nouvelles sur la structure de ce glycol et de l'amyène qui en dérive, les auteurs l'ont oxydé par l'acide nitrique. L'oxydation s'est faite lentement et a duré plusieurs jours, elle a été accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. Les liquides soumis à la réaction ont été placés sous une cloche, en présence d'acide sulfurique et de chaux. Celle-ci était destinée à fixer les acides volatils qui se sont trouvés être de l'acide acétique et probablement de l'acide formique. Les acides non volatils ont été transformés en sels de chaux; la partie de ces sels soluble dans l'alcool s'est trouvée être de l'oxybutyrate de chaux. Les auteurs en concluent que, dans l'oxydation de leur glycol, il se forme de l'acide  $\alpha$ -oxybutyrique. Les sels de chaux non solubles dans l'alcool ont été étudiés à part et ont indiqué la présence des acides oxybutyrique et glycolique. L'oxydation du glycol se fait par conséquent dans deux directions, et donne d'un côté les acides  $\alpha$ -oxybutyrique, formique et carbonique; de l'autre, les acides acétique et glycolique. Ces résultats amènent les auteurs à attribuer à l'amyène et au glycol-amylique préparés par eux en partant du diéthyle-carbinol les formules suivantes :



3) *Sur la transformation du diéthylcarbinol en méthylpropylcarbinol*, par MM. WAGNER et ZAYTZEFF. — Le but de ce travail a été de déterminer la place qu'occuperait l'iode dans le cas de l'addition de l'acide iodhydrique aux hydrocarbures de la série  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ , dont les deux affinités non saturées appartiennent à deux atomes de carbone également hydrogénés; ils ont pris comme point de départ l'amyène préparé à l'aide du diéthylcarbinol qui, suivant les recherches exposées dans le mémoire précédent, correspondait à ses conditions. Des recherches antérieures de MM. Erlenmeyer et Wanklin sur l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite, semblent indiquer que l'iode, dans le cas étudié, se combine à celui des atomes de carbone non saturé qui est directement lié au radical méthyle. L'hexylène préparé à l'aide de la mannite ayant une structure analogue à celle de l'amyène étudié par les auteurs et pouvant être transformé en méthylbutylcarbinol, les auteurs ont espéré transformer le diéthylcarbinol en méthylpropylcarbinol, en passant par l'amyène. Le diéthylcarbinol a

été transformé par les auteurs en iodure par l'acide iodhydrique gazeux. Cet iodure a été divisé en deux portions, dont l'une a servi à une étude comparative et dont la seconde a été transformée en amylène, lequel, à son tour, a été traité par l'acide iodhydrique gazeux et a donné un iodhydrate à point d'ébullition complètement fixe. Les deux iodures se sont trouvés différer par leurs propriétés physiques. Ils ont été transformés en alcool (ébullition avec de l'eau en présence d'oxyde de plomb hydraté).

Les deux alcools obtenus se sont trouvés différer par leurs propriétés physiques; l'alcool préparé à l'aide de l'iodure de diéthylcarbinol distillait à  $116^{\circ},5$ , et l'alcool de l'iodhydrate d'amylène à  $118^{\circ},5$ .

Les chlorures de ces alcools, préparés à l'aide de  $\text{PCl}_5$ , présentaient moins de différences dans leurs propriétés. L'oxydation des alcools et leur transformation en acétones a été faite à l'aide du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.

L'acétone préparée en partant de l'amylène se combinait immédiatement au bisulfite de soude, tandis que cette combinaison ne se produisait que très-difficilement pour la diéthylacétone. Les propriétés physiques de ces deux acétones diffèrent également; leur oxydation a donné pour toutes les deux un mélange d'acides acétique et propionique.

Ces recherches ont amené les auteurs à regarder les deux alcools précédents comme isomériques; et comme l'un est un diéthylcarbinol, l'autre préparé en partant de l'amylène, doit être du méthyle-propyle-carbinol.

La transformation du diéthylcarbinol en méthylpropylcarbinol, ainsi que le résultat des recherches de MM. Erlenmeyer et Wanklin sur l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite, amènent les auteurs à dire que lors de l'addition de  $\text{HI}$  aux hydrocarbures  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  de structure normale, l'iode se porte sur l'atome de carbone non saturé, qui est directement lié au radical méthyle.

---

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la présence d'un sucre cristallisable dans les céréales germées; par M. G. KUHNEMANN (1).**

En traitant de l'orge germée, séchée à 60° et pulvérisée, à plusieurs reprises, par l'alcool à 95 centièmes froid, mélangeant la solution avec 2 fois son poids d'éther et agitant le liquide éthéro-alcoolique avec de l'eau, dans le rapport de 6 p. du premier pour 1,6 p. d'eau, on obtient une liqueur aqueuse contenant les matières sucrées de l'orge germée. Cette solution est rendue alcaline par l'eau de baryte, débarrassée de l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique et chauffée au bain-marie jusqu'à expulsion de la totalité de l'alcool et de l'éther. Le liquide filtré, pour séparer un peu de graisse, dévie à droite le plan de la lumière polarisée et renferme deux sucres, dont l'un réduit la liqueur de Fehling. On évapore ce liquide à sec, au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool à 95 centièmes bouillant, qui s'empare des matières sucrées et laisse un faible résidu ne contenant pas de dextrine et l'on concentre la solution alcoolique jusqu'à ce qu'elle cristallise par le refroidissement; on sépare les cristaux, formés après un repos prolongé et on les purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95 centièmes et finalement dans l'alcool bouillant. Le sucre ainsi isolé, dont on obtient environ 0,6 0/0 du poids de l'orge germée employée, est identique en tous points avec la saccharose. Le froment germé contient également de la saccharose.

L'orge germée, épuisée par l'alcool à 95 centièmes froid est séchée pendant quelque temps à 100° et traitée plusieurs fois par l'eau froide.

L'infusion est additionnée au moins de 6 fois son poids d'alcool absolu et le précipité formé est dissous de nouveau dans l'eau et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 202.

précipité par l'alcool. Le précipité devrait contenir la dextrine si l'orge germée en renferme ; mais l'auteur n'a pu constater la présence de ce corps, ainsi que le montrent les réactions suivantes : La solution du précipité donne un précipité abondant avec le tannin ou le sous-acétate de plomb, mais elle ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre. L'hydrate de baryum en précipite un peu de phosphate de baryum, de calcium et de magnésium, et la solution filtrée, légèrement acidulée par l'acide acétique, donne avec le sous-acétate de plomb un précipité abondant, soluble dans un excès d'acide acétique.

**Recherche du sucre et de la dextrine dans l'orge non germée ;**  
par M. G. KUHNEMANN (1).

Dans une note antérieure, l'auteur a démontré que l'orge germée contient un sucre cristallisable identique avec la sarcharose, mais *pas de dextrine*, ni de *glucose*, et la *présence* d'un *sucre cristallisable* dextrogyre ; indépendamment du sucre cristallisable il a encore trouvé dans l'orge non germée une substance peu soluble dans l'eau, lévogyre, à laquelle il donne le nom de *sinistrine*, une substance très-soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool, et enfin un acide organique non volatil.

L'orge qui a servi aux expériences de l'auteur, avait été récoltée avec des soins particuliers, par un temps sec pour éviter un contact avec l'humidité et rendre impossible tout commencement de fermentation. L'orge a été réduite en poudre dans un mortier, et non au moyen de meules. et elle a été soumise aux traitements que l'auteur a décrits dans sa première note. On obtient ainsi une solution aqueuse contenant le sucre cristallisable dextrogyre et ne réduisant pas la liqueur cupro-potassique ; cette solution doit être rendue légèrement alcaline par l'hydrate barytique, avant l'évaporation, pour éviter l'inversion du sucre.

L'orge épuisée par l'alcool, donne avec l'eau une solution riche en phosphate potassique, précipitant pas l'alcool ; ces précipités, solubles dans l'eau, ne dévient pas à droite le plan de la lumière polarisée et ne réduisent pas en rouge la liqueur de Fehling, mais donnent un précipité jaune sale. Ils ne contiennent donc pas de dextrine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 387.



Les recherches de l'auteur montrent, que ni l'orge germée ni l'orge non germée ne contiennent de dextrine, qu'ils renferment tous les deux du sucre cristallisable et quelques autres matières organiques, principalement de la sinistrine dans l'orge non germée ; l'étude de ces matières occupe maintenant l'auteur.

**Synthèse d'acides aromatiques; par MM. W. WEITH  
et AL. LANDOLT (1).**

La désulfuration des isosulfocyanates par le cuivre donne, comme l'a montré M. Weith, les carbylamines correspondantes et, par suite, les nitriles. Comme les isosulfocyanates (essences de moutarde), prennent naissance par substitution de  $Az = CS$  à  $AzH^2$  dans les amines primaires, on peut, en transformant celles-ci en acides de structure connue, arriver à déterminer la constitution de ces amines.

C'est ainsi que les auteurs ont obtenu l'*acide parabromobenzoïque* en partant de la bromaniline ordinaire (fusible à  $63^\circ$ ) et les *acides métatoluique* et *isophtalique* en partant de la *métatoluidine*.

*Transformation de la bromaniline en acide parabromobenzoïque.* — La bromaniline fusible à  $63^\circ$  fut obtenue par bromuration de l'acétanilide et dédoublement subséquent par l'acide chlorhydrique concentré. Cette bromaniline fut transformée en bromo-sulfocarbanilide par l'action de  $CS^2$  et de l'alcool (procédé de W. Otto). Enfin un traitement de la bromosulfocarbanilide par l'acide chlorhydrique concentré, à  $150-160^\circ$ , la dédoublait en chlorhydrate de bromaniline et *isosulfocyanate bromophénylique* distillable avec l'eau en gouttelettes cristallisant par le refroidissement ; il fond à  $60-61^\circ$ .

L'*isosulfocyanate bromophénylique*, chauffé vers  $200^\circ$  avec de la poudre de cuivre calcinée dans l'hydrogène, fournit un liquide non sulfuré, à odeur de nitrile, qui fut chauffé à  $180^\circ$  avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit de la réaction renferme du sel ammoniac et un acide cristallisable en aiguilles et présentant les caractères de l'*acide parabromobenzoïque* dont les sels d'argent et de baryum ont pu être analysés.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 715.

Cette expérience démontre une fois de plus que la bromaniline fusible à 63° appartient à la série *para*.

*Transformation de la toluidine (de la série oxybenzoïque) en acides métatoluique et isophtalique.* — La métatoluidine fut préparée suivant le procédé de MM. Beilstein et Kuhlberg. Elle fut transformée successivement, en suivant la marche ci-dessus indiquée, en sulfocarbométatoluide, en isosulfocyanate méthacrésylique, puis en nitrile correspondant. Enfin ce dernier a fourni l'acide métatoluique par l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Comme contrôle, cet acide métatoluique fut soumis à l'oxydation et fournit ainsi l'acide isophtalique.

Voici maintenant les caractères des composés obtenus ainsi successivement.

*Sulfocarbométatoluide*  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ . Aiguilles groupées rayonnantes incolores, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, le sulfure de carbone et la benzine. Elle fond déjà à 122° (la sulfocarbométatoluide *ortho* fond à 122° (Girard) et la combinaison *para* à 173°).

*Isosulfocyanate méthacrésylique*  $\text{CS} = \text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$ . Liquide incolore, ne se concrétant pas à  $-20^\circ$ , plus dense que l'eau. Il possède à un haut degré l'odeur des essences de moutarde. Il bout à 244°, sous une pression de 732<sup>mm</sup> 3. Traité par la métatoluidine, il régénère la sulfocarbométatoluide fusible à 122°.

Lorsqu'on fait passer un courant de  $\text{AzH}^3$  dans sa solution étherée, l'isosulfocyanate méthacrésylique se transforme en *mono-méthacrésylsulfurée*  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$  qui cristallise en prismes étoilés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, et fusibles à 103°.

**Sur la décomposition de quelques combinaisons aromatiques par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique; par M. Jos. SCHREDER (1).**

Dans la préparation du chloranile par le phénol, d'après la méthode de M. Stenhouse, le liquide d'où se sont séparés les pro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLXXVII, p. 282.

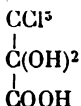
duits chlorés renferme des produits secondaires faciles à isoler par l'éther.

C'est ce qui a engagé l'auteur à faire une étude approfondie de cette réaction et à l'étendre à d'autres combinaisons, notamment à l'acide gallique et à l'acide salicylique.

ACIDE GALLIQUE. — Lorsqu'on ajoute peu à peu 14 p. HCl ordinaire à 3 p. de  $\text{ClO}^3\text{K}$  et 1 p. d'acide gallique dissous dans 70 p. d'eau à 90°, la solution se colore en rouge foncé puis se décolore de nouveau avec un vif dégagement de  $\text{CO}^2$ . Agitée avec de l'éther elle cède à ce liquide environ 60 % d'un produit qui après distillation de l'éther, reste sous la forme d'un sirop. Celui-ci, évaporé jusqu'à émission de vapeurs irritantes (pentachloracétone), se prend après 12 heures en un amas onctueux de cristaux aiguillés.

On triture cette masse avec un peu d'eau et on la sèche à la trompe, puis on la fait cristalliser dans une petite quantité d'eau, en décolorant la solution par du noir animal. Les cristaux ainsi obtenus (environ 5 % de l'acide gallique employé) sont très-acides et extrêmement solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la benzine ; ils fondent à 100-102° et sont sublimables déjà dans le vide. Leur analyse conduit à la formule  $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^4$ . Cette combinaison est très-acide, mais les alcalis et les terres alcalines la décomposent. Elle réduit les solutions alcalines de cuivre et le nitrate d'argent, avec dépôt de AgCl. Saturée par les carbonates de calcium ou de baryum, elle fournit des sels qui se séparent par la concentration en faisceaux d'aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante et renfermant  $(\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^4)^2\text{Ba}$  et  $(\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^4)^2\text{Ca}$ .

L'acide qui correspond à ces sels représente l'acide isotrichloroglycérique

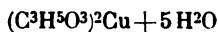


Traité par la potasse caustique ou par l'ammoniaque, il se dédouble très-facilement en chloroforme et acide oxalique



dédoublément analogue à celui du chloral.

L'hydrogène naissant (étain et HCl) le transforme en acide éthyli-dénolactique  $\text{CH}^3\text{-CHOH-COOH}$ , dont le sel



a été préparé et analysé.

Les eaux-mères de l'acide isotrichloroglycérique en fournissent encore une petite quantité par la distillation. Pour avoir quelques notions sur leur constitution, elles furent soumises à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant, avec addition de quelques gouttes de chlorure platinique, jusqu'à coloration jaune vif. La solution fut alors privée de l'étain par HCl, puis agitée avec de l'éther. Celui-ci laisse alors par l'évaporation un résidu sirupeux cristallisable d'où il est facile de retirer, après plusieurs cristallisations, des cristaux du système prismatique (mesures de M. Ditscheiner). Ces cristaux constituent un corps chloré ayant pour composition  $C^5H^4Cl^2O^4$ , à réaction très-acide, soluble dans l'eau, déliquescents dans l'alcool et dans l'éther. Il est doué de propriétés réductrices et est décomposé par les alcalis. C'est un acide bibasique.

Le sel acide de baryum  $(C^5H^3Cl^2O^4)^2Ba$ , préparé en saturant l'acide libre par  $CO^3Ba$ , cristallise dans le vide en petites aiguilles renfermant  $\frac{1}{2} H^2O$ ; il se décompose peu au-dessus de  $100^\circ$ . Le sel neutre  $C^5H^3Cl^2O^4Ba$  obtenu en saturant l'acide par la baryte jusqu'à cessation de réaction acide, se dépose en lamelles brillantes contenant 1 molécule  $H^2O$ . Le sel acide de calcium  $(C^5H^3Cl^2O^4)^2Ca$  forme des aiguilles assez solubles.

Cet acide représente un dérivé chloré de l'acide citraconique ou de l'un de ses isomères, dérivés qui n'ont point encore été obtenus. Une réaction qui justifie cette interprétation est celle de l'hydrogène naissant qui transforme l'acide chloré en *acide pyro-tartrique*.

Le liquide provenant de la réduction des eaux-mères de l'acide isotrichloroglycérique et qui a fourni l'acide  $C^5H^4Cl^2O^4$  par agitation avec l'éther, renferme encore un autre acide, non chloré. Pour le retirer, on chasse la majeure partie de l'acide chlorhydrique par l'évaporation, on sature par la craie et on ajoute de l'alcool à la solution. Il se précipite ainsi un sel calcique abondant, qu'on sépare des eaux-mères et qu'on transforme en sel de plomb. Ce dernier fournit enfin l'acide libre par l'action de  $H^2S$ . Cet acide s'est montré identique à l'acide tricarballique  $C^6H^4O^6$ .

ACIDE SALICYLIQUE. — Cet acide, traité comme l'acide gallique,

fournit une solution jaune rougeâtre qui laisse déposer une assez grande quantité de cristaux jaune rouge, mélange de quinones chlorées et de dérivés chlorés de l'acide salicylique. La liqueur filtrée renferme de l'acide isotrichloroglycérique encore mélangé de dérivés chloroquinoniques.

PHÉNOL. — Le résultat est le même qu'avec l'acide salicylique.

**Sur les acides bromophénylsulfureux; par H. H. LIMPRICHT (1).**

L'auteur annonce, dans la première des deux notes que nous analysons que l'acide bromophénylsulfureux préparé avec le bromure de phényle et l'acide sulfurique est différent des trois acides bromophénylsulfureux obtenus en partant des trois acides amidophénylsulfureux isomériques. Dans sa seconde note, il retire sa première assertion et annonce que ce quatrième acide bromophénylsulfureux présumé est identique avec l'acide bromophénylsulfureux correspondant à l'acide sulfanilique. Les différences observées au début entre les sels des deux acides disparaissent lorsqu'on purifie complètement l'acide préparé avec l'acide sulfanilique, en le transformant en amide  $C^6H^4Br.SO^2AzH^2$ , purifiant celle-ci par cristallisation et la décomposant enfin par l'acide chlorhydrique, à  $150^\circ$  en vase clos.

**Sur la chloronitraniline; par MM. A. LAUBENHEIMER  
et G. KÖRNER (2).**

Lorsqu'on chauffe la dichloronitrobenzine  $C^6H^3Cl^2.AzO^2$  fusible à  $54^\circ,5$  pendant un jour à  $200^\circ$  avec de l'ammoniaque alcoolique, on la convertit en chloronitraniline  $C^6H^3Cl.AzO^2.AzH^2$ .

Le contenu des tubes est évaporé à un petit volume, traité par l'acide chlorhydrique concentré, filtré pour séparer la dichloronitrobenzine non altérée, et additionné d'eau tant qu'il se forme encore un précipité. Ce précipité comprimé et purifié par cristallisation dans l'alcool étendu, constitue une chloronitraniline cristallisant en petites aiguilles orangées, fusibles à  $113^\circ,5$ . Elle se dissout aisément dans l'alcool absolu, peu dans l'eau; elle se vola-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 322 et 729.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 224.

utilise avec les vapeurs aqueuses. Ses sels ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide.

**Sur une décomposition singulière de la parabromaniline;**  
par M. E. BUECHNER (1).

La parabromaniline n'est pas volatile sans décomposition ; lorsqu'on la chauffe, elle fond d'abord à 63° en un liquide incolore, qui, à une température supérieure, se colore subitement en violet ; il distille un liquide jaune, et plus tard il se dépose des cristaux dans le col du vase distillatoire, en même temps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique. A la fin de l'opération, on trouve dans le vase distillatoire un résidu foncé cristallisant par le refroidissement. Le liquide jaune qui a passé à la distillation commence à bouillir vers 190° et montre ensuite les mêmes phénomènes que la bromaniline.

Par une série de distillations, on parvient à dédoubler ce produit en *aniline pure* et en un résidu solide beaucoup moins volatil, formé par un mélange de *dibromaniline* fusible à 79°,5 et de *tribromaniline* fusible à 117°. La parabromaniline se décompose donc sous l'influence de la chaleur, nettement en di- et tribromaniline. Elle subit une décomposition analogue, lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps à 150-160° avec un excès d'acide chlorhydrique concentré ; le contenu des tubes se prend à froid en une bouillie cristalline, renfermant de la dibromaniline et du chlorhydrate d'aniline. Cette réaction extrêmement curieuse est très nette ; elle jettera peut-être quelque jour sur les phénomènes des transpositions moléculaires. On peut la représenter par l'équation suivante :



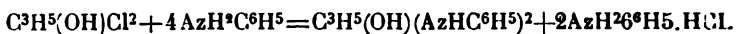
**Sur l'action de l'aniline sur la dichlorhydrine;**  
par MM. A. CLAUS et DOERRENBURG (2).

Lorsqu'on chauffe une molécule de dichlorhydrine avec 4 molécules d'aniline, en vase clos, à 120-130° pendant un intervalle de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 361.

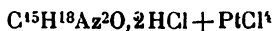
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 242.

16 à 20 heures, on obtient la *diphénylamidohydrine*  $C^3H^5(OH)(AzHC^6H^5)^2$ , en vertu de l'équation suivante :



Le contenu des tubes, qui forme une bouillie de cristaux, est épuisé par l'eau bouillante tant que celle-ci dissout du chlorhydrate d'aniline, et l'huile insoluble dans l'eau et plus légère que ce liquide, qui se solidifie par le refroidissement, est purifiée par cristallisation dans l'alcool aqueux. Si, au lieu d'employer 4 molécules d'aniline pour 1 molécule de dichlorhydrine, on ne chauffe la dichlorhydrine qu'avec 2 molécules d'aniline, il se forme directement le chlorhydrate de la diphénylamidohydrine, mais celui-ci étant très-instable, donne naissance à des produits de décomposition visqueux.

La diphénylamidohydrine cristallise en longues aiguilles blanches ; les acides étendus la dissolvent facilement, mais dès qu'on chauffe, les sels formés se décomposent avec mise en liberté d'aniline. Par l'évaporation lente, les sels subissent une décomposition analogue, on obtient comme résidu un sel d'aniline et une masse visqueuse verdâtre. Lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à la solution récente de la base dans l'acide chlorhydrique, le chloroplatinate se dépose bientôt sous la forme de très-beaux cristaux d'un rouge jaunâtre, renfermant :



**Faits pour servir à la question des positions relatives des groupes substitués dans les dérivés aromatiques ;** par MM. R. FITTIG et F. MAGER (1).

## II. — ORTHO-SÉRIE.

3. *Bromophénol*. — L'orthobromaniline a été convertie en sulfate d'orthobromodiazobenzol, et ce sel cristallisé a été décomposé par l'eau ; si, dans cette réaction, on élève immédiatement la température jusqu'à celle de l'eau bouillante, on n'obtient que peu de bromophénol et beaucoup de matières résineuses ; il est préférable de chauffer doucement jusqu'au moment où il com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 362; Voy. aussi le 1<sup>er</sup> mémoire *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 472.

mence à se dégager du gaz et de maintenir alors cette température jusqu'à ce que la totalité du corps diazoïque soit décomposée. Après la réaction, on distille avec l'eau, on agite le liquide distillé avec de l'éther, on chasse la majeure partie de ce dernier, on sèche au moyen du chlorure de calcium la solution concentrée et on rectifie. L'orthobromophénol constitue un liquide incolore, d'une odeur très-désagréable et très-persistante ; il bout à 194-195° et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

4. *Dioxybenzine*. — La potasse en solution très-concentrée décompose ce bromophénol à une température assez basse ; la réaction achevée, le résidu contient encore assez d'eau pour constituer une masse pâteuse. La dioxybenzine isolée de la masse fondue, par les procédés connus, est un mélange de *résorcine* avec environ  $\frac{1}{10}$  de pyrocatechine. La résorcine a été purifiée par cristallisation dans la benzine, et la pyrocatechine a été précipitée par l'acétate de plomb.

### III. — MÉTA-SÉRIE.

1. *Bromonitrobenzine*. — Elle a été préparée d'après le procédé connu, en décomposant par l'alcool le perbromure du métanitrodiazobenzol ; lorsqu'on n'élève la température que lentement et qu'on la maintient constante, dès que le dégagement gazeux commence, on obtient presque la quantité théorique de bromonitrobenzine. Celle-ci forme des lamelles jaune-clair, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool ; elle fond à 56° et bout à 256°,5.

2. *Bromaniline*. — Obtenue par réduction du composé précédent, elle constitue une masse cristalline incolore, se colorant à peine à la lumière ; elle fond à 18-18°,5 et bout à 251°.

3. *Bromophénol*. — On le prépare en partant de la metabromaniline en suivant le procédé décrit plus haut pour l'orthobromophénol. Il forme une masse cristalline lamelleuse, incolore, ne se colorant pas avec le temps, fusible à 32-33° et distillant à 236-236°,5 ; son odeur se rapproche de celle du phénol et est beaucoup moins désagréable que celle de l'orthobromophénol.

4. *Dioxybenzine*. — Lorsqu'on chauffe le metabromophénol avec de la potasse concentrée, le commencement de la réaction est marqué par un boursoufflement considérable de la masse, qui



continue même si l'on retire le feu ; quand ce boursoufflement a cessé, la réaction est terminée. La masse fondue dissoute dans l'eau et sursaturée par l'acide chlorhydrique ne fournit pas une solution limpide, mais laisse précipiter une masse foncée, semi-solide, insoluble dans l'eau. Cette masse n'est plus attaquée à une température modérée par la potasse fondue. La solution aqueuse qui surnage cette masse visqueuse renferme de la résorcine et de la pyrocatechine qu'on peut isoler par les procédés connus. La pyrocatechine pure fond à  $104^{\circ}$  ; elle est plus soluble dans la benzine bouillante que la résorcine, et cristallise par le refroidissement en lamelles larges, incolores et brillantes ; elle se volatilise sensiblement avec la vapeur d'eau.

La décomposition du metabromophénol par la potasse est donc beaucoup moins régulière que celle des bromophénols isomériques, qui ne fournissent pas de résines (4).

Il résulte des travaux des auteurs que les trois bromophénols isomériques *parfaitement purs* fournissent tous de la résorcine, le parabromophénol seulement de la résorcine et le méta- et l'orthobromophénol un mélange de résorcine et de pyrocatechine. La décomposition des bromophénols par la potasse, qui se fait cependant à une température modérée n'est pas une réaction régulière ; elle est accompagnée de transpositions moléculaires et ne permet par conséquent pas de tirer une conclusion sur la constitution des dioxybenzines.

(4) J'ai eu l'occasion de faire une observation analogue sur un chlorophénol, obtenu dans l'action du chlore sur du phénol dissous dans l'acide acétique cristallisable. Cette réaction donne l'orthochlorophénol bouillant vers  $176^{\circ}$ , le parachlorophénol de Dubois, bouillant vers  $219^{\circ}$ , et enfin des portions intermédiaires passant vers  $212-215^{\circ}$ , et qu'on ne parvient pas à dédoubler par la distillation fractionnée. Il était donc très-probable que ces fractions renfermaient le *troisième chlorophénol*, le métachlorophénol, qui bout vers  $214^{\circ}$ , d'après MM. Beilstein et Kurbatow.

L'action de la potasse donne encore plus de probabilité à cette supposition. Lorsqu'on chauffe la fraction  $212-215^{\circ}$  avec de la potasse très-concentrée, on observe les phénomènes décrits par les auteurs : la réaction commençante est annoncée par un boursoufflement considérable de la masse, on voit apparaître de petits cristaux de chlorure de potassium et lorsque la masse ne mousse plus que faiblement, la réaction est achevée. Dans cette réaction il se forme de la résorcine, de petites quantités de pyrocatechine et une matière foncée, visqueuse, insoluble dans l'eau et inattaquable par la potasse à une température modérée. L'action du chlore sur le phénol en solution acétique paraît donc fournir les trois chlorophénols isomériques. A. HENNINGER.

**Sur les acides azobenzoniques et sur un quatrième et un cinquième acides mononitrobenzoïques; par M. F. FITTICA (1).**

L'éther de l'acide azobenzonique de Strecker cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, très-solubles dans l'alcool et fusibles à 97°. On obtient un isomère de ce corps, en traitant, d'après la méthode de Strecker, l'éther paranitrobenzoïque fusible à 57° par l'amalgame de sodium et saturant la soude formée par des additions successives d'acide acétique. La réaction achevée, on précipite par l'eau, on lave à chaud avec une solution de carbonate sodique et l'on fait cristalliser dans l'alcool. L'éther *parazobenzonique* cristallise en prismes volumineux jaunâtres, fusibles à 88°.

Le reste du mémoire de l'auteur est consacré à l'étude des acides mononitrobenzoïques; l'auteur cherche à démontrer que l'acide fusible à 140-141°, qui prend naissance dans la nitration de l'acide benzoïque par un mélange de nitrate de potassium et d'acide sulfurique (procédé Gerland), et qu'on a décrit sous le nom d'acide métanitrobenzoïque (autrefois orthonitrobenzoïque) n'est pas un corps homogène et peut être dédoublé par cristallisation du sel de baryum en un acide mononitrobenzoïque fusible à 125° (formant un sel de baryum peu soluble) et en un autre acide mononitrobenzoïque, fusible à 178-179°. Or, les points de fusion de ces deux acides ne coïncident avec aucun des points de fusion indiqués pour les trois acides nitrobenzoïques connus (orthonitrobenzoïque 145°, métanitrobenzoïque 140°,5 et paranitrobenzoïque 235-238°), l'auteur considère les deux acides décrits par lui comme deux *nouveaux* acides mononitrobenzoïques.

L'existence de *cinq* acides mononitrobenzoïques serait un fait de la plus haute importance, car elle renverserait sans retour la théorie de la série aromatique de M. Kekulé, mais avant d'admettre les faits avancés par l'auteur et avant de supposer qu'un observateur aussi consciencieux et aussi habile que M. Griess se soit trompé à ce point, nous attendrons de nouvelles preuves irréfutables; d'ailleurs, comme nous allons le voir dans les notes qui vont suivre, les chimistes qui se sont occupés de l'étude des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 252.

acides nitrobenzoïques rejettent à l'unanimité les conclusions de l'auteur.

L'auteur avance enfin que l'orthonitrotoluène bouillant à 221-223° s'oxyde à chaud par l'acide nitrique d'une densité de 1,2 à 1,3 et fournit un acide fusible à 234°, qu'il croyait constituer un acide dinitrobenzoïque ; mais, comme il l'a reconnu lui-même plus tard (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 743), ce corps paraît être un acide mononitrophthalique.

**Sur les acides nitrobenzoïques ; par M. E. W. WINDMANN (1).**

Se proposant d'étudier l'action du mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sur les trois acides nitrobenzoïques, l'auteur a préparé ces trois corps à l'état de pureté. D'après ses observations, la séparation des acides ortho- et métanitrobenzoïques d'après le procédé de Griess (t. XIX, p. 511), est trop longue lorsqu'on opère sur une quantité un peu notable de matière. Il a essayé alors d'obtenir à l'état de pureté l'acide qui forme la majeure partie du produit (acide métanitrobenzoïque) en épuisant l'acide brut un grand nombre de fois par de petites quantités d'eau froide, mais il n'a pu obtenir de produits possédant des points de fusion constants. Le résidu se composait de deux sortes de cristaux : de cristaux rhomboédriques assez grands et d'une poudre fine qu'on pouvait séparer facilement par lévigation. Les cristaux, purifiés par cristallisation, fondaient à 139° et le point de fusion ne changeait pas par sublimation ; ils étaient donc constitués par de l'acide métanitrobenzoïque. L'auteur ajoute que, pour obtenir cet acide en cristaux un peu volumineux, il faut abandonner la solution faite à froid à l'évaporation spontanée.

Pour préparer l'acide orthonitrobenzoïque, l'auteur a oxydé l'orthonitrotoluène par le permanganate de potassium en solution alcaline, d'après le procédé indiqué par M. Weith (*Voy. ce recueil*, t. XXIII, p. 469) ; l'oxydation ne se fait que lentement, mais on obtient un rendement satisfaisant. L'acide obtenu fondait à 143°.

Enfin l'auteur confirme le point de fusion indiqué à 238° pour l'acide paranitrobenzoïque. M. Erlenmeyer ajoute à la note de l'auteur que les faits observés par M. Fittica pourraient s'expliquer par la formation d'une certaine quantité d'acide paranitrobenzoïque

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 392.

dans la nitration de l'acide benzoïque et que, d'autre part, il ne serait pas impossible que les acides nitrobenzoïques formassent entre eux ou avec l'acide benzoïque des sortes de combinaisons analogues à celles des acides benzoïque, cinnamique, palmitique et stéarique, etc., combinaisons que les simples cristallisations sont impuissantes à dédoubler.

**Sur les acides nitrobenzoïques ; par M. P. GRIESS (1).**

A la suite des faits avancés par M. Fittica (*Voy.* plus haut), l'auteur a repris l'étude des acides qui prennent naissance lorsqu'on nitre l'acide benzoïque d'après le procédé Gerland (1 partie d'acide benzoïque, 2 parties de nitrate de potassium et 3 parties d'acide sulfurique concentré (*Voy.* ce recueil, t. XIX, p. 511) ; il confirme *entièrement* ses résultats antérieurs et ajoute que l'acide brut renferme, indépendamment des acides ortho- et métanitrobenzoïques, une certaine quantité d'acide paranitrobenzoïque. Voici comment on peut séparer ce dernier acide : on chauffe l'acide brut à l'ébullition avec environ 20 parties d'eau, on neutralise par l'hydrate de baryum, on filtre et on laisse refroidir ; le métanitrobenzoate barytique se dépose en grande partie et les eaux-mères, évaporées à sec, fournissent un résidu riche en acides ortho- et paranitrobenzoïques. On épuise ce résidu à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau, qui dissout principalement l'orthonitrobenzoate de baryum ; on dissout la partie restée insoluble dans environ 20 parties d'eau bouillante ; pendant le refroidissement, il se dépose encore une certaine quantité de sel barytique de l'acide métanitrobenzoïque, tandis que l'acide paranitrobenzoïque reste en solution à l'état de sel de baryum et peut être précipité par addition d'acide chlorhydrique. On purifie complètement cet acide par cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool ; il est complètement identique avec l'acide paranitrobenzoïque obtenu dans l'oxydation du paranitrotoluène et fond, comme celui-ci, vers 233°. Son sel de *baryum* contient  $[C^1H^4(AzO^2)O^2]^2Ba + 5H^2O$  et perd son eau vers 140°.

L'auteur a aussi préparé l'acide amidé correspondant, qui cristallise en longues aiguilles, blanches et brillantes, très-peu solubles dans l'eau froide et fusibles à 184° (Wilbrand et Beilstein

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 526.

ont indiqué pour l'acide paranitrobenzoïque le point de fusion 188-187°. Enfin l'auteur a trouvé, d'accord avec plusieurs chimistes, 172-174° pour le point de fusion de l'acide métamidobenzoïque.

Malgré cette analyse attentive de l'acide nitrobenzoïque brut, l'auteur n'est donc pas parvenu à y trouver les acides nitrobenzoïques fusibles à 125° ou 178-179° dont M. Fittica avait avancé l'existence.

**Sur les combinaisons aromatiques hydraziniques ;**

par . Émile FISCHER (1).

L'auteur désigne sous le nom d'*hydraziniques* des combinaisons basiques qui diffèrent des combinaisons diazoïques par  $H^4$  en plus ; elles ont pour point de départ les combinaisons des dérivés diazoïques avec les sulfites.

MM. Schmitt et Glutz ont obtenu par l'action de  $SO^3KH$  sur les diazophénols des sels de la formule  $C^6H^4(OH)Az^2SO^3K + H^2O$  ; tandis que MM. Strecker et Rœmer ont obtenu, à l'aide de la diazobenzine des cristaux incolores  $C^6H^5Az^2H^2.SO^3K + H^2O$  (2). Ces deux classes de sels diffèrent par  $H^2$ . L'auteur a reconnu qu'on obtient l'une ou l'autre suivant les conditions de l'expérience.

Lorsqu'on ajoute du nitrate de diazobenzine à une solution froide de sulfite de potassium acide ou neutre, celle-ci se colore en jaune rouge et se prend en une masse de cristaux ayant pour composition  $C^6H^5Az^2.SO^3K$ . Si l'on opère avec un excès de sulfite acide et qu'on chauffe, la coloration de la solution passe au jaune et l'on obtient par le refroidissement des cristaux peu colorés  $C^6H^5Az^2H^2.SO^3K + H^2O$ .

Les cristaux jaunes présentent tous les caractères et les réactions des combinaisons diazoïques ; traités par les agents réducteurs, notamment par la poudre de zinc et l'acide acétique, ils donnent la seconde combinaison. Celle-ci n'est pas explosible, ne présente pas avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction des combinaisons diazoïques ; elle réduit les sels d'argent et de cuivre et peut être convertie par des agents oxydants appropriés ( $CrO^4K^2$ , par exemple) dans la combinaison jaune.

Le corps jaune donne, par l'action du chlorure de benzoyle, des

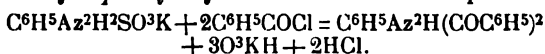
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 589.

(2) Voir *Bulletin*, t. XII, p. 299 et t. XVI, p. 316.

produits résineux et du benzoate de phényle. Le composé hydrogéné, au contraire, fournit très-nettement la combinaison benzoïque  $C^6H^5Az^2H(COC^6H^5)^2$ , c'est-à-dire un dérivé du composé  $C^6H^5Az^2H^3$ , que l'auteur nomme phénylhydrazine.

Pour obtenir ce produit, on chauffe 50 parties du sel de Strecker avec 70 parties de chlorure de benzoyle et 80 à 90 parties de chloroforme, au réfrigérant ascendant, tant qu'il se dégage HCl. On chasse alors le chloroforme et on fait bouillir avec de la soude faible pour dissoudre les sels minéraux et pour décomposer l'excès de chlorure de benzoyle. Le produit, d'abord liquide, devient ainsi cristallin. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en petits prismes incolores, peu solubles à froid. Ce corps est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides. Cette réaction fait supposer que le composé benzoïque renferme encore un atome d'hydrogène remplaçable par un métal ; néanmoins, on n'a pas pu en obtenir de sels.

La *dibenzoyl-phénylhydrazine* est formée d'après l'équation :



Elle fond à 187-188° ; à une température plus élevée, elle se décompose avec dégagement de gaz ; il distille de l'acide et de l'aldéhyde benzoïque et de la benzanilide.

Elle réduit une solution alcoolique ammoniacale d'azotate d'argent. Chauffée avec HCl à 100°, elle se dédouble en acide benzoïque et *chlorhydrate de phénylhydrazine*.

Pour isoler le sel  $C^6H^5Az^2H^3.HCl$ , on étend d'eau, on évapore la solution filtrée au bain-marie ; on reprend le résidu par de l'eau froide, on met la base en liberté par la potasse et on la dissout dans l'éther. Enfin on sature la solution étherée par HCl ; le chlorhydrate se dépose à l'état cristallin. Une cristallisation dans l'alcool bouillant le fournit en lamelles soyeuses incolores.

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, peu soluble dans HCl concentré ; il est sublimable.

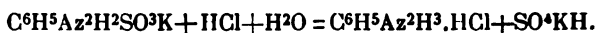
La base libre se sépare sous la forme d'une huile qui se prend peu à peu en une masse à structure lamelleuse. Elle réduit immédiatement les sels d'argent et la liqueur de Fehling. Elle ne donne pas de réaction colorée avec le chlorure de chaux. L'iodure de méthyle et le sulfure de carbone donnent des dérivés cristallisés.

Le *diazotoluène* se comporte comme la diazobenzine à l'égard des sulfites. Il se forme un sel jaune que la poudre de zinc trans-

forme en combinaison hydrazinique incolore. Celle-ci, traitée par le chlorure de benzoyle, fournit la *dibenzoylcrésylehydrazine*, fusible à 188°.

Le chlorhydrate de crésylehydrazine ressemble à celui de phénylehydrazine. La base libre cristallise dans l'éther en lamelles incolores et brillantes.

On peut transformer les sels primitifs, qui sont des *hydrazino-sulfites*, en combinaisons plus simples, sans passer par la combinaison benzoylique. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique concentré et chaud les transforme en chlorhydrates hydraziniques, d'après l'équation :



Cette formation simple des bases hydraziniques permet de se rendre compte de la formation d'une combinaison obtenue par Strecker et Rømer par l'action de  $\text{SO}^3\text{KH}$  sur l'acide diazophénylesulfureux, combinaison qui renferme  $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^2\text{SO}^3$ . Dans sa formation, il se produit, sans doute, d'abord le sel potassique jaune de l'acide  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{SO}^3\text{H}$  qui, par une réduction subséquente, se convertit en dérivé hydrazinique incolore. Ces sels potassiques ne peuvent être isolés, par suite de leur grande solubilité. Enfin, lorsqu'on chauffe l'hydrazine-sulfite, produit finalement, avec de l'acide chlorhydrique, le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$  lié à l'azote se sépare et il en résulte la combinaison  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{H}^3$ ; cette formule a déjà été proposée par Strecker et Rømer.

**Sur l'acide vanillique; par M. Ferd. TIEMANN (1).**

MM. Tiemann et Haarmann on fait voir que la coniférine  $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^8$  est un glucoside pouvant se dédoubler en glucose et en un produit cristallisé  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$  qui, par de nouveaux dédoublements fournit successivement de la vanilline  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$  et de l'aldéhyde protocatéchique  $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$ .

La vanilline représente l'éther monométhylque de cette dernière et le produit de dédoublement  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$  en constitue le dérivé méthyléthylque : la première, en effet, donne du chlorure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 509.

de méthyle lorsqu'on la chauffe à  $160^{\circ}$  avec de l'acide chlorhydrique étendu ; le second donne de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle lorsqu'on le traite à  $140-150^{\circ}$  par l'acide iodhydrique fumant.

La fusion de tous ces produits, y compris la conférine, avec la potasse les transforme en acide protocatéchique  $C^7H^6O^4$ , qui a été caractérisé par sa transformation en pyrocatéchine  $C^8H^6O^3$ . Cette pyrocatéchine, après une série de sublimations, fond à  $102^{\circ}$ , température également observée par MM. Fittig et Remsen. Le point  $112^{\circ}$ , indiqué par la plupart des traités, résulte d'un mélange d'acide protocatéchique.

Avant de chercher, par des réactions inverses, la synthèse de la vanilline, l'auteur a cru utile de chercher à obtenir l'acide correspondant à ce corps de nature aldéhydique. Mais toutes les tentatives pour l'oxyder directement sont restées sans résultat ; ou bien l'agent oxydant employé était sans effet, ou bien l'oxydation était trop profonde. Il a alors pensé à oxyder la conférine elle-même. Mais l'oxydation en présence d'un acide devait être éliminée, l'expérience ayant montré que dans ce cas l'oxydation n'allait pas plus loin que la vanilline ou aldéhyde vanillique, et qu'en outre l'acide libre la dédouble partiellement en sucre et en une matière résineuse qui est un produit de condensation de  $C^{10}H^{12}O^3$ . Par contre l'expérience a réussi par l'emploi du permanganate potassique dans une liqueur neutre ou alcaline.

Lorsqu'à une solution chaude de 1 partie de conférine dans 30 à 40 parties d'eau on ajoute 2 à 3 parties de permanganate dissous dans 60 à 90 parties d'eau, ce dernier est rapidement réduit à l'état d'hydrate manganique. Le liquide filtré étant acidulé d'acide sulfurique et concentré à 60 ou  $70^{\circ}$ , puis refroidi et agité avec de l'éther, cède à ce dernier un acide cristallisable en masse lamelleuse à peu près incolore. Cet acide est très-soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther, très-peu dans l'eau froide, mais plus facilement dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles blanches, brillantes et transparentes.

Cet acide est l'acide vanillique  $C^8H^8O^4$ . Il fond à  $211-212^{\circ}$  et se sublime sans décomposition ; il possède une faible odeur de vanille, qui se développe à chaud. Il n'est pas coloré par le chlorure ferrique.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique à  $150-160^{\circ}$ , il se dédouble



en chlorure de méthyle et acide protocatéchique. Il représente donc un *acide méthyleprotocatéchique*  $C^6H^3(OH) \begin{cases} OCH^3 \\ COOH \end{cases}$

Les sels de potassium, sodium et ammonium sont solubles et cristallisent bien. La plupart des autres sels aussi sont solubles dans l'eau ; seul le sel de plomb se distingue par son insolubilité. Le sel d'argent se précipite en flocons cristallins par l'addition d'azotate d'argent à une solution très-concentrée du sel ammoniacal. Il noircit quand on le chauffe.

La synthèse de l'acide vanillique a été tentée par l'auteur avec la collaboration de M. REIMER.

La méthylation partielle de l'acide protocatéchique (par l'iodure de méthyle en présence de potasse) a conduit à un acide monométhylé différent de l'acide vanillique. Par contre, cet acide a été obtenu par le dédoublement partiel de l'acide diméthyleprotocatéchique.

L'acide diméthyleprotocatéchique a été obtenu, il y a quelques années, par M. Kœlle, par la méthylation totale de l'acide protocatéchique, et par MM. Græbe et Borgemann, par l'oxydation du méthyleugénol. Si l'on chauffe cet acide à 150° avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, on obtient du chlorure de méthyle et un mélange d'acide protocatéchique, d'acide vanillique et d'acide diméthyleprotocatéchique inaltéré.

**Sur l'acide glucovanillique; par MM. Ferd. TIEMANN  
et C. REIMER (1).**

Dans la préparation de l'acide vanillique par l'oxydation de la coniférine, le rendement est beaucoup plus fort, et à peu près théorique, lorsque, au lieu d'agiter tout de suite la solution acidulée avec de l'éther, on la soumet préalablement à une température de 60 à 70° pendant 20 minutes.

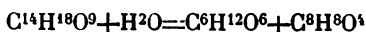
La solution de coniférine oxydée, étant évaporée au dixième ou au quinzième de son volume, se prend dès qu'on l'acidule en une bouillie de cristaux insolubles dans l'éther et qui ne sont par conséquent pas de l'acide vanillique. Ce nouvel acide, soluble dans l'eau, donne avec l'acétate de plomb un précipité dense qui fournit l'acide pur lorsqu'on le décompose par  $H^2S$ . L'acide pur cris-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 515.

tallise de sa solution aqueuse bouillante en cristaux prismatiques blancs, brillants et déliés.

Cet acide est inodore, fusible à 211-212° ; chauffé dans un tube, il fond, brunit et donne un sublimé d'acide vanillique. Ce dernier se forme également lorsqu'on acidule la solution de l'acide et qu'on la chauffe pendant quelque temps ; en même temps la solution renferme du glucose. L'émulsine produit le même dédoublement que les acides.

D'après cela, l'acide formé par l'oxydation de la coniférine dans une liqueur neutre est un glucoside de l'acide vanillique, l'acide sucrovanillique ou *glucovanillique*. Il a pour composition  $C^{14}H^{18}O^9$  mais renferme une molécule d'eau de cristallisation ; son dédoublement est représenté par l'équation



Cet acide perd son eau de cristallisation à 100° ; on peut le chauffer à 180-200° sans qu'il se décompose.

L'acide glucovanillique est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses sels, sauf celui de plomb, sont solubles dans l'eau.

La manière dont la coniférine se comporte à l'égard du permanganate mérite de fixer l'attention, car ce n'est pas le groupement glucosique si oxydable qui est entamé, mais le groupement aromatique beaucoup plus stable. Il était intéressant de rechercher si c'est là un fait particulier à la coniférine ou commun aux glucosides.

Si l'on traite une solution étendue de salicine par le permanganate, celui-ci est réduit comme par la coniférine. La solution légèrement alcaline, étant concentrée, ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne donne pas à froid d'acide salicylique par l'addition d'un acide. Mais si on l'acidule et la chauffe pendant quelques instants, il se sépare de l'acide salicylique par le refroidissement et la solution renferme du glucose. La salicine s'est donc comportée comme la coniférine en donnant un acide glucosalicylique. Mais ce dernier est si soluble et si altérable que les auteurs n'ont encore pu l'isoler.

Ces recherches seront étendues à d'autres glucosides.

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Faits relatifs à la métallurgie du cuivre : par M. W. HAMPE (1).

*Composition du cuivre rosette (Rehkupfer).* — La quantité restreinte 0,4 à 0,7 % d'éléments étrangers à déterminer nécessite l'emploi de méthodes spéciales. Le dosage électrolytique du cuivre, du nickel et du cobalt présente de grands avantages. Mais la précipitation du bismuth par le courant électrique exige une recherche spéciale de ce métal dans le cuivre électrolytique déposé.

L'examen du résidu du traitement du cuivre d'Oker, par l'acide nitrique et par le nitrate d'argent montre que les métaux étrangers, à l'exception de l'argent, du cobalt et du nickel, sont contenus en grande partie dans ce cuivre sous forme d'oxydes, acides et basiques combinés entre eux. L'antimoniate et l'arséniate de bismuth, de plomb se dissolvent par exemple dans le cuivre fondu de la même manière que l'oxydure de cuivre par le refroidissement, ces sels restant alliés au cuivre d'une manière homogène. L'oxygène combiné est donc uni, en quantité plus ou moins grande, aux métaux étrangers et une faible portion seulement à l'état d'oxydure de cuivre,  $\frac{1}{3}$  par exemple. C'est le manque de connaissances à cet égard qui a amené cette opinion qu'un cuivre doit renfermer d'autant plus d'oxydure qu'il est moins pur, afin de compenser l'effet nuisible des métaux étrangers. La teneur en oxydure de cuivre est bien inférieure à celle qui était généralement admise ; néanmoins son rôle est considérable, quoique différent de celui qu'on lui attribue.

Le soufre contenu dans les cuivres tenant de l'oxygène s'y trouve à l'état d'acide sulfureux qui y est uni, comme l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans la fonte. La proportion de l'acide sulfureux ainsi occlus ne paraît pas dépasser 0,002 à 0,004 %.

Le nickel contenu dans le cuivre y est à l'état métallique ; c'est ce qui explique la difficulté que l'on éprouve à en priver le cuivre pendant l'affinage, d'autant plus que le nickel s'oxyde plus difficilement que le cuivre lui-même. Une teneur de 0,28 % de nic-

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. v, p. 104.

kel dans le cuivre noir ne s'abaisse qu'à 0,21 % par l'affinage. L'antimoine et l'arsenic existent dans le cuivre à l'état solide et leur très-faible teneur est sans influence sur les propriétés du métal.

*Propriétés du cuivre pur.* — Le cuivre pur a été préparé par l'électrolyse du sulfate, préalablement précipité en partie par la potasse, jusqu'à séparation d'un sel basique renfermant le bismuth. Le poids atomique de ce cuivre a été trouvé égal à 63,3396.

La densité du cuivre commercial est égale à 8,2-8,5 ; celle du cuivre pur a été trouvée égale à 8,9565 à 17° soit à 0° = 8,945 rapportée à l'eau à + 4°. Le cuivre fondu dans une nacelle de porcelaine, dans un courant de gaz hydrogène, est fréquemment spongieux. Il est beaucoup plus compacte dans un courant de CO<sup>2</sup>.

*Malléabilité et ténacité.* — Cette double propriété a été établie en confectionnant de petits barreaux polis de 5<sup>mm</sup> d'épaisseur, et soumettant ceux-ci à une série de flexions à 90° et notant le nombre de flexions. Le cuivre pur se rompit après 6 flexions ; le cuivre raffiné de Mansfeld après la seconde.

Le cuivre pur a pu être amené par le martelage au  $\frac{1}{12}$  de son épaisseur sans qu'il se produisît de déchirures dans sa masse ; le cuivre laminé au  $\frac{1}{3}$ , le cuivre raffiné fondu de Mansfeld au  $\frac{1}{4}$  et le meilleur cuivre affiné d'Oker à  $\frac{1}{7}$ . Le cuivre pur a pu être battu en feuilles de 0<sup>m</sup>0026 d'épaisseur.

*Action des gaz.* — Le cuivre fondu pur absorbe l'hydrogène qui se dégage en rochant, pendant la solidification.

Le boursoufflement produit par le rochage est beaucoup diminué lorsque le cuivre est fondu sur une sole poreuse (porcelaine dégourdie ou chaux). L'oxyde de carbone est absorbé en plus petite quantité que l'hydrogène et son dégagement n'occasionne qu'un rochage peu prononcé. Le gaz oléifiant cède de l'hydrogène au cuivre, tandis que le charbon est mis en liberté. Le gaz sulfureux est absorbé par le cuivre fondu qui ne l'abandonne qu'en partie par la solidification. Le cuivre pur a ainsi retenu 0,0537 % SO<sup>2</sup>.

La présence de l'oxydure de cuivre ne paraît pas diminuer cette faculté d'absorption. L'acide carbonique n'est pas absorbé par le cuivre, mais il en chasse l'hydrogène et fournit par suite un métal plus compacte.

Le cuivre n'absorbe pas de charbon pendant sa fusion.

*Influence des matières étrangères sur les qualités du cuivre.*

— Les matières étrangères sont contenues dans le cuivre à l'état métallique ou à l'état oxydé (oxydes ou sels); dans ce dernier état, elles sont moins nuisibles que dans le premier. Pour étudier cette influence, chaque métal étranger fut incorporé au cuivre pur sous forme d'oxydure ou mélangé à  $\text{Cu}^2\text{O}$ .

*Oxydure du cuivre.* — Une teneur de 0,45 %  $\text{Cu}^2\text{O}$  (soit 0,05 d'oxygène) diminue la ténacité du cuivre, mais n'altère pas sensiblement sa malléabilité. Une teneur de 2,25 %  $\text{Cu}^2\text{O}$  abaisse notablement la ductilité à froid, mais celle-ci est encore à peu près la même que dans le cuivre affiné fondu.

*Sous-sulfure de cuivre.* — Le soufre rend le cuivre plus cassant à froid que le cuivre affiné ordinaire seulement lorsque sa proportion atteint 0,5 %.

*Arsenic et arsénates.* — L'arséniate de cuivre n'agit que comme un corps étranger rompant l'homogénéité de la molécule. Avec 0,4 % de ce sel, le cuivre pur présente la même ténacité que le cuivre affiné; une teneur de 2 % le rend dur et très-cassant à froid. La réduction de l'arséniate restitue au cuivre une partie de ses qualités. Une proportion de 1 % d'arsenic rend le cuivre cassant à chaud, mais non à froid, ce qui est contraire aux idées admises sur l'influence nuisible que peut exercer l'arsenic.

*Antimoine et antimonates.* — Du cuivre tenant 0,5 % d'antimoine et 0,188 d'oxygène s'est montré encore aussi ductile que la plupart des cuivres affinés du commerce. La ténacité augmente après la fusion dans un courant d'hydrogène.

*Kupferglimmer* ( $6 \text{Cu}^2\text{O}, \text{Sb}^3\text{O}^5 + 8\text{NiO}, \text{Sb}^3\text{O}^5$ ). — Lorsque la proportion de l'antimoine et du nickel, après réduction par l'hydrogène, ne dépasse pas 0,3 % la ténacité du cuivre n'est pas altérée à froid, ni au rouge, mais notablement au blanc. Le cuivre est un peu plus dur que le cuivre pur.

*Plomb, son oxyde et ses sels.* — 0,15 % de plomb n'altèrent pas la ténacité et la ductilité du cuivre pur; l'influence de ce métal ne se fait sentir qu'à la proportion de 0,3 %. A 0,4 %, le cuivre devient très-cassant à chaud; il se laisse encore bien laminier, mais se déchire par la flexion.

Le plombite cuivreux agit beaucoup moins, pour la même teneur au plomb (0,35 à 0,40) que le plomb seul. Le cuivre supporte de même sans grand préjudice une assez forte proportion

d'arséniate de plomb, mais après la réduction, il devient cassant à chaud si la proportion de plomb atteint 0,3 à 0,4 Pb.

**Bismuth.** — Ce métal exerce une action nuisible sur la malléabilité du cuivre, même lorsqu'il s'y trouve en proportion minime (0,02 % p. ex.). Cette action est plus prononcée à chaud qu'à froid. Avec 0,5 %, le cuivre devient déjà cassant à froid. Avec 0,1 %, il est très-cassant à froid, friable au rouge, et à une température plus élevée, le martelage en expulse le bismuth. L'oxyde de bismuth est un peu moins nuisible que le métal. L'antimoine de bismuth à la dose de 0,2 % altère à peine les propriétés du cuivre. La présence simultanée de l'antimoine diminue beaucoup l'influence nuisible du bismuth.

#### **Procédés de nickelisation (1).**

Le procédé de Plazanet consiste d'après M. Herz à employer un bain composé de 2 litres d'eau, 87<sup>gr</sup>5 de sulfate de nickel, 20 grammes de sulfate d'ammoniaque et 17<sup>gr</sup>5 d'acide citrique.

D'après M. Boden, on obtient un bain usité en France en dissolvant 4 parties de nitrate de nickel dans 4 parties d'une solution d'ammoniaque et 150 parties d'eau contenant en dissolution 50 parties de sulfite acide de soude.

**Extraction de l'argent contenu dans les creusets de fonte employés pour fondre l'alliage des monnaies; par MM. A. JAVORSKY et E. PRIWOZNIK (2).**

Pendant la fusion de l'argent ou de l'alliage de ce métal dans des creusets de fonte, une portion assez notable d'argent pénètre dans la masse du creuset. Les creusets en fonte peuvent servir de 10 à 15 fois avant d'être hors de service; ils contiennent après ce temps des quantités d'argent qui ne sont nullement négligeables.

Pour retirer cet argent, on met les débris du creuset dans une solution de sulfate de cuivre, le fer se dissout et le cuivre se précipite. Ce cuivre précipité contient l'argent, le graphite, la silice et tous les résidus insolubles. On le traite comme cuivre

(1) *Dingler's Polytech. Journ.*, t. CCXVII, p. 256.

(2) *Dingler's Polytech. Journ.*, t. CCXVII, p. 214.

argentifère. Cette méthode est défectueuse, car l'argent qui se trouvait d'abord dans 100 kilogrammes de fonte se trouve après l'attaque dans 113 kilogrammes de cuivre impur; on a dilué au lieu de concentrer.

M. Schrötter, directeur de la Monnaie de Vienne a essayé la méthode suivante : on dissout les débris de creusets concassés dans l'acide sulfurique dilué sans chauffer. Ce traitement se fait dans des cuves munies d'un double fond à claire-voie sur lequel on met les débris de creuset pour que la fonte reste en contact avec l'acide pendant que la solution concentrée de sulfate de fer tombe au fond de la cuve.

Après 10 ou 14 jours l'acide est saturé et on peut faire cristalliser le sulfate de fer. Les résidus insolubles s'élèvent environ à 20 % du poids mis en œuvre; ils contiennent tout l'argent, la silice, le graphite, de l'oxyde de fer, le cuivre et des traces de soufre et de phosphore.

On trie les gros morceaux d'argent et on traite le restant par amalgamation. Les résidus de cette opération contenant encore environ 1,4 % d'argent sont traités dans les usines de Schemnitz.

Une opération faite à la Monnaie de Vienne, par cette méthode, sur 315 creusets usés pesant 52360 kilogrammes a donné 352 kilogrammes de vitriol vert commercial; les résidus du traitement à l'acide sulfurique pesaient 10472 kilogrammes. On en a retiré 335 kilogrammes d'argent. La fonte des creusets contenait d'après cela environ 0,639 % d'argent.

#### Revue des brevets français.

104393.—*Perfectionnement dans la production industrielle de la baryte.* — AUBERTIN, représenté par DESNOS, boulevard Saint-Martin, 13; 30 juillet 1874. (1)

104405 — *Appareil saturateur destiné à provoquer une évaporation rapide des liquides minéraux, les vapeurs produites étant destinées par leur combustion ultérieure, à fournir à volonté de la chaleur ou de la lumière.* — FOLLIOT, repr. par DUFRENÉ, rue de la Fidélité, 10; 29 juillet 1874.

(1) La communication de ce brevet et de quelques autres n'ayant pu être donnée actuellement au Ministère de l'agriculture et du commerce, nous nous voyons dans la nécessité d'en ajourner la description. RÉDACTION.

104421. — *Perfectionnement dans la séparation de l'ammoniaque des gaz éclairants et autres.* — SILLIMAN, repr. par ARMENGAUD aîné, rue Saint-Sébastien, 45 ; 29 juillet 1874 (brevet anglais).

104454. — *Trempe du verre plat ou façonné.* — ROYER DE LA BASTIE, hôtel des Ministres, 32, rue de l'Université ; 13 juin 1874 et addition du 4 juin 1875.

Nous renverrons pour le brevet principal à l'article qui a été publié dans le tome XXIII, p. 381. L'addition du 4 juin 1875 spécifie avec plus de précision les détails des opérations nécessaires pour obtenir le verre trempé.

Cette addition a trait à l'état du verre au moment de la trempe ; à la nature des bains de trempe ; à la manipulation.

Le degré de température auquel il faut porter le verre pour la trempe est celui qui correspond au ramollissement du verre. Pour les verres minces cependant, il n'est pas nécessaire d'atteindre cette température.

Les bains de trempe par excellence sont les matières grasses, les huiles, goudrons, etc. La température du bain dépend de la nature du verre ; les verres les plus durs exigent les bains les plus chauds. Dans certains cas, la trempe peut se faire dans un bain non chauffé. Les bains de trempe ne sont pas nécessairement formés de matières liquides ; on peut remplacer celles-ci par des matières solides, telles que des poudres, ou même par un courant d'air. L'eau, les solutions salines, les métaux fondus, les alcools, etc. peuvent également être employés.

Voici l'énumération des principales substances pouvant servir de bains de trempe : huiles de toutes sortes, essences, glycérine, goudrons, bitume, caoutchouc, colle, résines, cires ; métaux ou alliages fondus. Matières pulvérisées réfractaires, farines, talc, lycopode, plâtre, collodion, soufre fondu, eau, alcools, sels. « *Il est évident, dit l'auteur du brevet, qu'un recuit incomplet, c'est-à-dire une brusque exposition du verre chaud à l'air ne serait qu'une contrefaçon de mon procédé.* »

L'immersion proprement dite peut être remplacée par une injection du bain sur le verre, soit par aspersion, soit par pulvérisation. On peut aussi recouvrir le verre chaud de matières pulvérisées, ou l'entourer d'un gaz froid ou chauffé, ou enfin le mettre en contact avec un corps solide.



Les objets peuvent être trempés immédiatement après leur façonnage, de manière à éviter une seconde chauffe ; le meilleur moment pour effectuer la trempe est celui où la consistance du verre lui permet de s'adapter aux moules.

L'auteur se réserve en outre :

1° De faire subir au verre une trempe double ou triple, pour lui donner plus de solidité ;

2° De le tremper en plusieurs fois ; par exemple d'abord dans l'huile chaude, puis dans l'eau plus ou moins froide ;

3° De sortir l'objet du bain et de lui faire subir un recuit partiel ;

4° D'obtenir ce recuit directement par l'action de la chaleur ; en un mot, de modérer et graduer la trempe suivant la destination de l'objet.

Le brevet n° 104455, du même auteur, décrit les fours, cuves et outillages principaux employés par la trempe du verre plat ou façonné.

104464. — *Application en distillerie du bois de châtaignier en extrait ou en nature, ayant pour objet l'augmentation de rendement des salins en carbonate de potasse.* — CAMICHEL et HANRIOT, repr. par Vinck, 17, boulevard Saint-Martin ; 3 août 1874.

104473. — *Perfectionnements dans la fabrication des sultates de soude et de potasse, ainsi que dans les appareils et agencements à cet effet.* — HARGREAVES et ROBINSON, repr. par LECANU, 13, rue Gaillon ; 3 août 1875 (*Brevet anglais*).

104508. — *Procédé de fabrication de l'azotate d'ammoniaque et application de ce produit et du résidu de l'application.* — GRONDEL, à Cappel (Nord), 1<sup>er</sup> septembre 1874.

104512. — *Procédé de fabrication à l'aide de la carbonisation de sciures de bois, d'un carbone de bois sous forme de poudre propre à tous les usages ou procédés auxquels le charbon de bois est affecté.* — HONNAY, repr. par Vinck ; 7 août 1874.

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XXIII ET XXIV, NOUV. SÉRIE, ANNÉE 1875, T. 1 ET 2.)

## A

- ADOR (E.). Voy. A.-A. RILLIET.  
 ALEXEEFF. Solubilité mutuelle des liquides, 1, 302.  
 ALMEN. Recherche du sang dans l'urine, 1, 420.  
 AMATO Voy. St. CANNIZARO.  
 ANANOFF (J.). Voy. A. MICHAELIS.  
 ARMSTRONG (H. E.). Position du groupe  $SO^3H$  dans l'acide phénolparasulfureux, 1, 33.  
 ARMSTRONG (H. E.) et J. D. BROWN. Action de  $SO^3H^2$  sur le nitrophénol fusible à  $45^\circ$ , 1, 32. — Décomposition du dichloronitrophénol fusible à  $125^\circ$ , 34.  
 ARMSTRONG (H. E.) et E. W. PREVOST. Action du chlore et du brome sur le nitrophénol fusible à  $45^\circ$ , 1, 32.  
 ARONHEIM (B.). Alcool allylique dans la distillation du bois, 2, 30.  
 — Voy. M. BASWITZ.  
 ATTERBERG (A.). Ferrocyanures, 2, 355. — Combinaisons du glucinium, 358.  
 AUSTEN (M. P. Townsend). Dérivés nitrés de la diphenylamine, 1, 470

## B

- BAEYER (Ad.). Formation synthétique de composés aromatiques par séparation d'eau, 1, 359. — Combinaison d'aldéhyde et de benzine, 364. — Sur l'éosine, 383. — Nitrobenzine et nitrosonaphtaline, 2, 44. — Préparation de la pyrocatechine, 208. — Hydantoïne, 378. — Dérivés nitrosés aromatiques, 408. — Nitrosonaphtaline, 408.  
 BAEYER (Ad.) et H. CARO. Action de l'acide azoteux sur la diméthylaniline. Nitrosophénol, 1, 82. — Syn-

- thèse de dérivés anthraquinoniques, 85; 2, 215.  
 BAEYER (Ad.) et C. JAEGER. Amides du diazobenzol, 2, 184.  
 BANDROWSKI. Constitution du phényle-brométhyle, 1, 79.  
 BANNOW. Préparation de  $IH$ , 1, 545.  
 BANTLIN (A.). Dérivés nitrés du phénol, 2, 310.  
 BARBAGLIA (G. A.). Dérivés de l' $\alpha$  phénylène-diamine, 1, 471.  
 BARBIER (Ph.). Action de la chaleur sur le diphenyle-méthane et le phényle-toluène, 2, 85.  
 BARDY (Ch.). Voy. A. RICHER.  
 BARFORD (C.). Séparation des acides gras et de la résine, 2, 322.  
 BARSILOFFSKY. Azodérivé du toluène, 2, 453.  
 BARTH et SENHOFER. Acide dioxybenzoïque, 1, 316.  
 BASTIE (De la). Verre trempé, 1, 381.  
 BASWITZ (M.) et B. ARONHEIM. Essai de synth. de l'allyle-benzine, 2, 408.  
 BAUER (A.). Action de l'acide sulfurique sur le plomb, 1, 432.  
 BAUMANN (E.). Combinaison de sarcosine et de guanidine, 1, 271. — Acide sarcosurique, 271. — Dicyanodiamidine, 2, 70. — Formation de la sulfurée par la cyanamide et ses comb. avec  $AgCl$ , 134.  
 BAUMSTARK (F.). Form. d'une comb. éthylidénique, 1, 308. — Mat. color. pathologique de l'urine, 514.  
 BECKETT (G. H.) et C. R. A. WRIGHT. Action des acides et anhydrides sur les alcaloïdes, 1, 280.  
 — Voy. C. R. A. WRIGHT.  
 BEILSTEIN. Acides dichlorobenzoïques isomériques, 1, 452; 2, 523.  
 BEILSTEIN (F.) et A. KOURBATOW. Bichlorobenzines, 1, 178. — Action de l'acide azoteux sur la dichloraniline, 264. — Essence de moutarde chlorophénylique et dér., 2, 40. — Relations entre les benzines et les

- phénols substitués, 77. — Dér. de la métachlorodinitrobenzine, 452. — Action de  $\text{SbCl}_5$  sur la nitrobenzine, 545.
- BEKETTOFF.** Précipitation de l'argent par l'hydrogène, 1, 264. — Phénom. de substitution, 305. — Combin. de Cy avec les éléments de l'eau, 452. — Sur les dichlorobenzines, 2, 298.
- BELL** (Carter). Eau contenue dans les résidus de paraffine, 1, 286.
- BELL** (Chichester A.). Benzonitrotoluide, 1, 121. — Réduction de la benzonitrilanilide et de la benzonitrotoluide, 2, 213.
- BENEDIKT** (R.). Action de l'iode et  $\text{HgO}$  sur l'acide métamidobenzoïque, 2, 395. — Paramorin, 402.
- BENSON** (Phillips). Action de l'éther sur  $\text{TiCl}_4$ , 2, 368.
- BENTE** (Fr.). Acide lévulinique, 2, 388.
- BENZINGER** (E.). Voy. A. MICHAELIS.
- BERNSEN** (A.). Voy. H. LIMPRICHT.
- BERQUIER.** Dilution de l'alcool à un degré déterminé, 1, 136.
- BERTHELOT.** Sur les carbonyles et sur la fonction du camphre, 1, 146. — Remarques à l'occasion du glycide, 194. — Oxydation ménagée des carbures d'hydrogène, 197. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde, 237. — Acides gras et leurs sels alcalins, 290. — Sur l'anhydride acétique, 295. — Observ. sur les formules de structure dans l'espace, de M. *van't Hoff*, 338. — Stabilité des sels alcalins des acides gras, 397. — Déplacement réciproque des acides gras, 402. — Synthèse des camphres, 2, 64. — Partage d'un acide entre plusieurs bases, 102. — Union du propylène avec les hydracides, 103. — Acétates d'ammoniaque, 107. — Oxydation de div. mat. organ. par le permanganate, 530.
- BETHGE** (H.). Voy. C. ENGLER.
- BERTHOLD** (H. E.). Voy. C. ENGLER.
- BERTRAND** (Arm.). Bismutage, 2, 235.
- BETTELLI.** Rech. de l'alcool amylique dans l'alcool, 2, 96.
- BIBANOW.** Fuchsine sans arsenic, 1, 41.
- BIEDERMANN** et A. LEDOUX. Mésitylol, 2, 210.
- BILLETER** (O.). Sulfacionate de phényle, 2, 74. — Sulfacyonatos organiques, 372.
- BINDSCHIEDLER** (R.). Voy. W. WEITH.
- BINZ** (E.). Infl. des alcaloïdes sur les phénom. organiques d'oxydation, 2, 417.
- BIRNBAUM** (C.). Corps gras neutres contenus dans les graisses après la saponification, 1, 43.
- BISCHOFF** (C.). Combin. de l'uréthane avec les aldéhydes, 1, 272.
- BLUMENTHAL** (M.). Acénaphtylène, 1, 326.
- BOCK** (J. C. A.). Saponification, 2, 236.
- BOEHRINGER** (A.). Voy. O. WALLACH.
- BOETTGER.** Extraction de l'or des liquides pauvres, 1, 40. — Moyen de hâter la germination, 282. — Vert de baryte, 2, 238.
- BOETTINGER** (C.). Rapports entre les dér. di- et trisubstitués de la benzine, 2, 302.
- BAGOUCH.** Form. des aldéhydes, 1, 264.
- BOILLE.** Bromhydrates de quinine, 1, 88.
- BOIVIN** (E.) et D. LOISEAU. Influence de l'eau distillée sur la liqueur de Fehling, 1, 183.
- BONDONNEAU** (L.). Dextrine pure du malt, 1, 98. — Sucrocarbonate de chaux, 100.
- BONG** (Gaston). Mat. color. pourpres dérivées du cyanogène, 1, 231, 241. — Sur les prussiates, 2, 264.
- BORODINE.** Nitroso-amarine, 2, 545.
- BOTTOMLEY** (J.). Action de l'iode sur le borax, 2, 174.
- BOUCHARDAT** (G.). Distill. sèche du caoutchouc, 2, 108. — Synthèse d'un terpilène, 111.
- BOURGEOIS** (A.). Voy. SCHUTZENBERGER.
- BOURGOING** (Edme). Action du chlore sur le perbromure d'acétylène, 1, 4. — Perbromure d'acétylène bromé, 173. — Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthyltétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène, 257. — Action du brome sur le bromure d'éthylène, 289. — Prépar. et point d'ébull. de l'éthylène perchloré, 344. — Chlorure d'éthylène chlorobromé, 2, 114.
- BOUSSINGAULT.** Limite de carburation du fer, 2, 231.
- BOUTLEROW** (H. A.). Sur l'acide triméthylacétique, 1, 25. — Pentaméthyléthol et dér., 265; 2, 526.
- BRACKEBUSCH** (A.). Procédés de blanchiment, 1, 135.
- BRENKEN** (Oscar). Chlorure d'iode, 2, 364.
- BROWN** (J. D.). Voy. H. E. ARMSTRONG.
- BRUCKNER** (A.). Dér. nitrés de la sulfocarbanilide, 1, 271.

BRUYLANTS (G.). Prépar. des carbures acétyléniques par les aldéhydes, 2, 381. — Idem par les acétones, 383. — Sur les aldéhydes polymérisés, 384.  
 BUCHANAN (J. Y.). Glace de l'eau de mer, 1, 500.  
 BUCHNER (C.). Fabric. de l'acide sulfurique, 1, 568.  
 BUCHNER (E.). Diphenyle dans l'huile de goudron, 2, 311. — Décomp. singulière de la parabromaniline, 557.  
 BUERER (E.) et K. KRAUT. Action de l'iode de méthyle sur l'alcool, 2, 473.

## C

CAHOURS (A.). Rech. sur les sulfines, 2, 385.  
 CAHOURS (A.) et E. DEMARÇAY. Carbures de la distill. des acides gras avec l'eau, 2, 287.  
 CAILLETET (L.). Fer hydrogéné, 2, 129.  
 CANNIZZARO (St.) et AMATO. Action de l'H sur l'acide santonique, 1, 320.  
 CARIUS (L.). Form. de l'acide azoteux, de l'acide azotique et de  $H_2O_2$  dans la nature, 1, 266.  
 CARO (H.). Voy. Ad. BAAYER.  
 CARPÈNE. Dosage du tannin dans le vin, 1, 337.  
 CASALLI (A.). Vert de chrome, 2, 96.  
 CAVENTOU (Eug.). Tétrabromure de crotonylène, 2, 1.  
 CAZENEUVE (P.). Principes du santal rouge, 1, 97. — Voy. LATOUR.  
 CHAMPION (P.) et H. PELLET. Décompos. des corps explosifs comparée aux phén. de sursaturation, 2, 439. — Sur l'emploi de la liqueur de Fehling, 444. — Sulfures et phosphures de cuivre, 446. — Décompos. de l'iode et du chlorure d'azote, 447. — Acide nitrocitrique, 448.  
 CHRUSTSCHOFF (P.). Ethylphénol et dér. sulfoconjugué, 1, 563. — Sulfones mixtes, 564.  
 CHURCH (A. H.). Autunite, 1, 103.  
 CLAESBON (J. P.). Acides phénylsulfacétique et éthylsulfacétique, 1, 441.  
 CLAISEN (L.). Phorone et oxyde de mésityle, 1, 375.  
 CLAUS (A.). Nouv. combin. de la sulfurée, 2, 289. — Action de  $CyK$  sur

quelques combin. haloïdes organ. 295. — Acide pyrotartrique, 297. — Sur l'azophénylène, 303.  
 CLAUS (A.) et DOERRENBERG. Distill. de la chlorhydrinimide, 2, 477. — Action de l'aniline sur la dichlorhydrine, 557.  
 CLERMONT (Ph. de) et PONOMAREFF. Acide persulfocyanique, 2, 50.  
 CLEVE (P.-T.). Combin. de  $HgCy^2$  avec les sulfocyanates, 1, 71. — Sur les acides nitronaphtylsulfureux et leurs dérivés, 2, 506.  
 CONRAD. Ether acétosuccinique, 1, 73.  
 CONRAD (R.) et F. SALOMON. Sur les uréthanes sulfurées, 1, 18.  
 COPPET (de). Chaleur dégagée par le contact de  $SO_2Na^2$  avec l'eau à des températures où les hydrates de ce sel ne peuvent exister, 1, 18.  
 CORBETTA (P.). Voy. W. KOERNER.  
 COTTON (S.). Combin. du sulfate de quinine avec le phénol, 2, 535.

## D

DAVID. Urine réduisant la liqueur de Fehling sans dévier au polarimètre, 1, 235.  
 DAVIS (F.-H.). Extract. de l'anthracène pur, 1, 42.  
 DEBRAY (H.). Voy. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.  
 DEBUS. Formule de l'acide glyoxylique, 2, 181.  
 DECHEND (F. de). Séléniobenzamide, 1, 563.  
 DELACHANAL (B.) et A. MERMET. Lampe à sulfure de carbone, 1, 521. — Dosage de  $CS_2$  dans les sulfocarbonates, 2, 127. — Composé de platine analogue au pourpre de Cassius, 435.  
 DELAUDAUD (C.). Formule alcoométrique nouvelle, 2, 520.  
 DELITSCH (G.). Action de l'éther chloroxycarbonique sur le sulfocyanate d'ammonium, 1, 108.  
 DEMARÇAY (E.). Voy. A. CAHOURS.  
 DEMOLE (Eug.). Réaction du bromure d'éthylène sur l'alcool en présence des acétines du glycol, 1, 8. — Transposition moléc. dans la série aromatique, 2, 87.  
 DEVILLE (H. Ste-Claire) et H. DEBRAY. Ruthenium et ses oxydes, 2, 131.  
 DIANINE. Action de  $FeCl_3$  sur le

- thymol, 1, 265. — Oxydinaphtaline, 265.
- DIBBITS (H.-C.). Dissociation des sels ammoniacaux en solution, 1, 458. — Solubilité et dissociation des bicarbonates alcalins, 461.
- DICKMANN. (A.). Voy. P. JANNASCH.
- DIETERICH (E.). Papier de paille, 2, 239.
- DITTE (A.). Dosage de l'acide borique, 2, 287. — Solubilité du nitrate de soude et sa combin. avec l'eau, 366.
- DOERRENBERG. Voy. A. CLAUS.
- DONATH. Acidité de l'urine, 1, 38.
- DRECHSEL (E.). Form. de la triméthylphosphine, 1, 109. — Rech. sur la cyanamide, 2, 467.
- DURRWELL (Eug.). Action de la lumière sur l'iodure de potassium et le sucre. Prépar. de la dinitronaphtaline. Observ. sur les tabacs. Emploi de l'alpha, 2, 450.
- E**
- EBELL (P.). Nitrobenzonaphtylamides et dér. 1, 559.
- EGGER. Voy. E. de SOMMARUGA.
- EGUIS. Voy. PETRIEFF.
- EHRLICH. Ether acétomalonique, 1, 73.
- EISELER (E.). Ethers des acides dihydroxamiques, 1, 193.
- EKSTRAND. (A.-G.). Rétène, 2, 55.
- ELKETOFF. Transform. de l'iodure isobutylique en iodure butylique tertiaire, 1, 301.
- ENDEMANN. Sels basiques de zirconium, 2, 466.
- ENGEL (R.). Substitution du mercure à l'hydrogène de la créatine, 1, 395. Caractères du glycolle, 435. — Sur la taurine, 532. — Dér. métalliques de la dicyanodiamide, 2, 98. — Dér. métalliques de la cyanamide et de la dicyanodiamide, 272.
- ENGEL (R.) et G. VILMAIN. Densité de la leucine, 2, 279.
- ENGLER (C.) et H.-E. BERTHOLD. Triphénylbenzine, 1, 321.
- ENGLER (C.) et H. BETHGE. Dérivés de l'alcool acétophanonique, 1, 322.
- ENGLER (C.) et L. VOLKHAUSEN. Dérivés nitrés et amidés de la benzanilide, 2, 306.
- ERLENMEYER (E.) et O. SIGEL. Nitrile et amide hydroxycapryliques, 1, 311. — Sur le véritable nitrile leucique, 312.
- ETARD (A.). — Réaction des sels de chrome, 2, 367.
- F**
- FALCK (F.-A.). Dosage du chlore dans l'urine, 2, 228.
- FAUST (A.) et J. HOMEYER. Essence de semen-contra et cynène, 2, 31. Essence d'*Eucalyptus*, 33.
- FEIL (Ch.). Voy. V. DE LUYNES.
- FILHOL (E.). Chlorophylle, 1, 133.
- FISCHER (E.). Sur la fluorescéine et la phthaléine de l'orcine, 1, 417. — Action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur la cérulignone et l'hydrocérulignone, 2, 217. — Combin. hydraziniques, 2, 564.
- FISCHER (O.). Action du chloral et de l'aldéhyde sur la toluène, 1, 365.
- FITTICA (F.). Sur les cymènes, 1, 84. — Sur un cinquième acide oxytoluïque, 84. — Acides nitroparatoluïques isom. 2, 89. — Sur les acides azobenzoïques et sur un 4<sup>e</sup> et un 5<sup>e</sup> acides nitrobenzoïques, 561.
- FITTIG (R.). Glycolate calcique, 1, 111. — Transform. de l'acide phénylène-disulfureux en acide téréphthalique, 316. — Quinone mésitylénique, 2, 209. — Réduction de la parabromonitrobenzine, 301.
- FITTIG (R.) et E. MAGER. — Positions relatives des groupes substitués dans les dérivés aromatiques, 1, 472, 2, 558.
- FITZ (Alb.). Dinitrosorésorcine, 2, 415.
- FLAVITZKY. Isomérisie des amylenes, 1, 453.
- FLEITMANN. Dosage du cobalt dans le nickel, 2, 281. — Filtration, 281.
- FORDOS. Essai des étamages plombifères, 1, 346, 385. — Vases d'étain plombifère, 535.
- FORST (C.) et Th. ZINCKE. Sur les dérivés de l'hydrobenzoïne, 2, 206.
- FRANCHIS (de). Voy. PISATI.
- FRESENIUS. Analyse des pyrolignites, 1, 41.
- FRICK (A.). Amidobenzonitriles, 1, 561.
- FRIEDEL (Ch.). Réaction synthétique pour les homologues des acides cinnamique et crotonique, 1, 338. — Action du chlore sur l'oxyde de méthyle, 386. — Acétal pentachloré dans les résidus de la prépar. du chloral, 433. — Combin. de HCl et d'oxyde de méthyle, 529; 2, 160, 241. — Azotures de titane, 530.

FRIEDEL (Ch.). et GUÉRIN. Sépar. du fer et du titane, 1, 289.  
FUCHS (F.). Nitrosonaphtol, 2, 413.

## G

GALLAND. Fabric. du malt, 2, 320.  
GARNANT et SKISFIELD. Trempe de l'acier, 1, 429.  
GASS (F.) Voy. C. HELL.  
GAUTIER (A.). Coagulation de l'albumine, 1, 2. — Coagulation du sang, 482, 530. — Rech. et dosage de l'arsenic dans les mat. animales, 2, 250. — Sur la coagulation spontanée du sang; réponse à MM. *Mathieu et Urbain*, 531.  
GAUTIER (F.). Fabric. des aciers phosphoreux, 1, 431.  
GEGERFELT (H. de). Sur le glycide, 1, 160.  
GERBER (N.). Rech. sur le lait, 1, 342.  
GERLICH (G.). Sulfocyanates d'isopropyle et d'allyle, 2, 474.  
GEUTHER (A.). Nitréthane, 2, 28.  
GIBBONS (J.). Action de la lumière sur les sels de vanadium, 2, 368.  
GIRARD (Ch.). Action des chlorures alcooliques sur les monamines secondaires, 1, 2. — Propr. du nitrate de méthyle, 63, 98. — Mordants pour coton, 519. — Action des chlorures alcooliques sur les monamines, 2, 121.  
— Voy. Ed. WILLM.  
GLADSTONE et TRIBE. Action du couple, Zn-Cu, sur le chloroforme, 2, 474.  
GLÉNABD (Dr FRANTZ). Coagulation du sang, 1, 481, 516; 2, 517.  
GLINSKY. Appareil pour distillations fractionnées, 1, 180.  
GNEHM (R.). Dérivés de la méthyl-diphénylamine, 1, 566.  
GOBLEY. Rech. sur le cerveau, 1, 423.  
GODEFFROY (R.). Propr. de la glycérine, 2, 27. — Nouv. sels de césium et de rubidium, 133.  
GOEPNER (C.). Hydrate du chlore, 2, 363.  
GORUP-BESANEZ (de). Sang dans la leucocythémie, 1, 422. — Ferment diastatique dans la graine de vesce, 2, 95. — Ditaine, 226.  
GOSLICH (C.). Acide bromophénylsulfureux, 2, 389.  
GRABOWSKI (J.). Dinaphtylméthane, 2, 85.

GRABBE (G.). Réduction d'acétones arom. par  $\text{IH}$ , 2, 80. — Différ. entre les points d'ébull. des combin. du diphenyle et du diphenylène, 81.  
GRAMP (F.). Affinités relatives des halogènes pour les métaux, 2, 68. — Dosage de  $\text{AzO}^3\text{H}$  dans l'eau, 283. — Analyse du cinabre, 283.  
GRÉHANT et MODRZEJEWSKI. Décompos. des mat. albuminoïdes dans le vide, 1, 421.  
GRIESS (P.). Action de  $\text{AzO}^3\text{H}$  et  $\text{SO}^2\text{H}_2$ , sur l'acide ortho-nitrobenzoïque, 1, 475. — Prod. de réduction de l'acide nitrobenzoïque, 2, 41. — Combin. diazo-amidées, 43. — Sur les acides nitrobenzoïques, 563.  
GRIMAUD (E.). Uréides pyruviques, 1, 1, 49, 98. — Acide malyurique, 385. — Rech. synthétiques sur le groupe urique, 2, 337.  
GRIMSHAW (H.). Chlorure de calcium basique, 2, 175.  
GRODSKI (M.) et G. KRÉMER. Rech. sur l'esprit de bois, 2, 31.  
GROTE (A. de) et B. TOLLENS. Acide lévulinique, 1, 507.  
GRUNBERG et VORSTER. Soude caustique, 1, 518.  
GUÉRIN. Voy. Ch. FRIEDEL.  
GUTZEIT (H.). Prés. de l'alcool et de ses éthers dans le règne végétal, 2, 474.

## H

HABERMANN (J.). Voy. H. HLASIWETZ.  
HALL (L.-B.). Acides nitrosalicyliques, 1, 561.  
HAMPE (W.). Poids atom. du cuivre, 1, 457. — Faits relatifs à la métallurgie du cuivre, 2, 570.  
HARDY (E.). Sur le jabonandi, 2, 497.  
HARGREAVES. Fabric. de la soude, 2, 377.  
HAUTEFEUILLE (P.). Voy. L. TROOST.  
HAYDUCK. Acide ortho-amido-crésyle-parasulfureux, 1, 556.  
HEINTZ (W.). Dérivés ammoniacaux de l'acétone, 1, 274. — Chlorhydrate de diacétonamine, 2, 178.  
HELBING (H.). Parties volatiles des huiles de houille, 1, 29.  
HELD (C.) et MEDINGER. Acides contenus dans le pétrole brut, 1, 410.  
HELL (C.) et F. GASS. Polymérisation du valéral, 2, 525.  
HÉMILIAN (V.). Synthèse du triphényl-méthane et du crésyle-diphé-

- nyle-méthane, 1, 371. — Prés. de l'alcool ordinaire dans l'esprit de bois brut, 2, 424, 457.
- HEMPEL (Ch.). Oxydation de la térébenthine, 2, 310.
- HEMPEL (W.). Dosage volum. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dans les eaux, 2, 280.
- HENNINGER (A.). Glycérine cristallisée, 1, 434. — Métachlorophénol, 2, 560.
- HENRY (A.). Fabric. du fer au four rotatif Pernot, 1, 428.
- HENRY (L.). Bibromure d'acroléine, 1, 307. — Constit. des acides du groupe citrique, 347. — Produits d'addition de l'allylamine, 2, 379. — Combin. propargyliques, 379. — Nouvel hydrocarbure  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , 380.
- HEPP (E.). Combin. de la chloraldéhyde avec les carbures aromatiques, 2, 34. — Combin. du chloral crotonique avec la benzine, 37.
- HERZEN (A.). Conserv. des viandes, 2, 423.
- HESSE (O.). Pou. rotat. de quelques substances, 2, 223. — Quinquina de Java et quinquidine, 318.
- HESSERT (G.). Dosage de  $\text{CO}_2$  dans les carbonates, 2, 284.
- HEUMANN (C.). Combin. de  $\text{HgS}$ , 1, 501.
- HEUT (G.). Peucedanine et prod. de décompos. 2, 221.
- HILGER. Sélénite de magnésium, 1, 458.
- HINTZE (H.). Voy. C. JEHN.
- HLASIWETZ (H.) et J. HABERMANN. Sur la gentisine, 2, 221.
- HLASIWETZ (H.) et H. WEIDEL. Peucedanine et oréosénone, 1, 329.
- HOFF (J.-H. Van't). Formules de structure dans l'espace, 1, 295, 338.
- HOFFMANN (Meinh.). Voy. O. WAL-LACH.
- HOFMANN (A.-W.). Phénylène-diamine dans la fabric. de l'aniline, 1, 34. — Sur l'éosine, 382. — Essence de *Lepidum sativum*, 555. — Tétraphényle-mélatamine, 2, 75. — Sur la mésidine, 211. — Sur le goudron de bois de hêtre, 212.
- HOMER (J.). Acide dinitrophénylène-disulfureux, 2, 396.
- Voy. A. FAUST.
- HOPPE-SEYLER. Prépar. de la mat. color. de l'urine par l'hématine, 1, 283.
- HOURTON (E.-J.) et E. THOMPSON. Nouv. modifc. du phosphore, 2, 174.
- HUEPNER (G.). Prépar. de l'acide glycocholique, 1, 282.
- Voy. A. ZELLER.
- HUGH (Mac.). Prépar. et réduction de la dinitrobenzanilide, 1, 555.
- I
- INOBRANTZEFF. Voy. MENDELEEFF.
- ISAMBERT. Précipitation de l'argent par le protoxyde d'urane, 2, 363.
- J
- JACK (Edwin). Voy. STOCK.
- JACKSON (C. Loring). Combin. organ. sélénitiques, 1, 565. — Sélénitiques de méthyle et de benzyle, 2, 179. — Sélénocyanate de benzyle, 401.
- JACOBSEN (O.). Condensation d'acétones supérieures, 2, 72. — Modifc. crist. de la dichloraldéhyde, 177.
- JAEGER (C.). Voy. Ad. BAEYER.
- JAEGER (E.). Combin. du chloral et du thymol, 1, 367.
- JAFFE (M.). Principe contenu dans l'urine de chien, 2, 92. — Transf. du nitrotoluène dans l'économie, 93.
- JANNASCH (P.). Chloroxyldine, 2, 314. — Sur la triméthylbenzine, 316.
- JANNASCH (P.) et A. DICKMANN. Ethyltoluène, 2, 214.
- JATZOUKOVITCH. Action de l'oxygène sur la houille et la paraffine, 2, 458.
- JAVORSKY (A.) et E. PRIWOZNIK. Extraction de l'argent contenu dans les creusets de fonte ayant servi à fondre l'alliage des monnaies, 2, 573.
- JEAN (F.). Nouv. méth. d'analyse volum. 2, 286.
- JEHN (C.) et H. HINTZE. Oxydation de l'aluminium, 1, 545.
- JOHNSON (G.-S.). Combin. de l'albumine avec les acides, 1, 39.
- JOHNSON (William). Occlusion de l'hygène par le fer, 1, 337, 2, 238.
- JOULE (J.-P.). Action du froid sur le fer, 2, 140.
- K
- KACHLER (J.). Oxydation du camphre, 2, 315.
- KAEMMERER (H.). Cadmium cristallisé, 2, 70.

- KALISCHER (S.). Alliages japonais, 1, 183.
- KAMENSKI et LOUND. Minerais de fer du district de Gytomir, 1, 301.
- KAMMERER (F.). Solidific. de  $\text{SbCl}_3$ , 2, 365.
- KANONNIKOFF et SAYTZEFF. Synthèse de l'alcool butylique secondaire, 1, 180.
- KAZANTZEFF. Action de  $\text{IH}$  sur l'acétone et la phorone, 1, 451 ; 2, 361.
- KEKULÉ (A.). Orthocrésylol et combin. correspondantes, 1, 120.
- KERN. Action de  $\text{Na}$  sur le chloroforme, 2, 361.
- KERN (A.). Fabric. de la méthylaniline, 2, 477.
- KIELMEYER (A.). Noir d'aniline par ferrocyanure d'aniline, 1, 90.
- KLIMENKO (E.). Action de  $\text{Ag}_2\text{O}$  humide sur l'éther dichloropropionique, 1, 505.
- KLINGER (H.). Action de  $\text{PCl}_3$  sur le phénylxamate-d'éthyle, 2, 305.
- KLUSEMANN (O.). Acide phénylène-oxamique, 1, 511.
- KOENIGS (W.). Action de  $\text{PCl}_3$  sur l'acide éthylène-disulfureux, 1, 504.
- KOERNER (G.). Voy. A. LAUBENHEIMER.
- KOERNER (W.) et P. CORBETTA. Dérivés et constit. de l'acide phlorétique, 2, 307.
- KOLBE (H.). Prépar. de l'acide salicylique, 1, 126. — Transf. de l'acide salicylique en acide paroxybenzoïque, 2, 307.
- KOPFER (Ferd.). Action des acides sur le chlorure de chaux, 2, 419.
- KOPP (Ad.). Nitrosodiéthylaniline, 2, 411.
- KOURBATOW (A.). Voy. F. BEILSTEIN.
- KRÄMER (G.). Voy. M. GRODSKI.
- KRAFFT (F.). Thiobenzine et thianiline, 1, 556.
- KRAMERS (J.-G.). Métachlorophénol et dér. sulfo-conjugués, 1, 112.
- KRAUT (K.). Voy. E. BUSSE.
- KREITMAYR (B.). Ralanhine, 2, 225.
- KRETZSCHMAR (A.). Action des chlorures d'acides sur les amides, 2, 200.
- KREUSLER (U.). Action de la lumière sur la saccharose, 2, 297.
- KUHNEMANN (G.). Sucre cristallisable dans les céréales germées, 2, 550. — Rech. du sucre et de la dextrine dans l'orge non germée, 551.
- KULLHEM (H.-A.). Isononylamide et acide isononylique, 1, 313.
- KUPFFERSCHLAGER. Rech. des mat. goudronneuses dans l'ammoniaque, 1, 256.
- L**
- LADENBURG (A.). Dérivés du mésitylène, 1, 414. — Constit. de la benzine, 2, 204.
- LAGRANGE (P.). Dosage du sucre par liqueurs titrées, 1, 182. — Modification des liqueurs saccharimétriques, 182. — Action de la baryte sur les substances accompagnant le sucre dans la betterave, 520.
- LANDOLT (Al.). Voy. W. WEITH.
- LANDRIN (Ed.). Fabric. du papier au moyen du gombo, 1, 185.
- LANG (V. de). F. crist. de la glycérine, 1, 463.
- LANGE (H.). Voy. A. MICHAELIS.
- LATOUR et Paul CAZENEUVE. Principes du bois d'acajou, 2, 2, 118.
- LATSCHINOFF (P.). Voy. N. SOKOLOFF.
- LAUBENHEIMER (A.). Action de la potasse alcoolique sur la dichloronitrobenzine, 2, 200. — Action du chlore sur la nitrobenzine, 205. — Réaction de la phénanthraquinone, 218.
- LAURENHEIMER (A.) et G. KÖRNER. Chloronitraniline, 2, 556.
- LAUBER (Ed.). Teinture du bois en noir, 2, 319.
- LAVRINOVITSCH. Réduction de la méthyléthylacétone, 2, 457.
- LEBEDEFF. Condensation de l'amylène, 2, 457.
- LECCO (M.-F.). Mat. analogue au rouge de Magdala, 1, 166. — Voy. V. MEYER.
- LE CHATELIER (H.). Fabric. et emploi des fontes manganésées et phosphorées, 1, 427.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. Dosage électrolytique du cuivre, 1, 340. — Product. de basses températures, 341. — Nouveau bec de gaz, 341. — Inégalité d'action de divers isomorphes sur une même solution sursaturée, 390. — Théorie de la cristallisation et de la dissolution, 542. — Nouveau métal, le gallium, 2, 370.
- LEDoux (A.). Voy. BIEDERMANN.
- LEMOINE (G.). Equilibre chimique entre l'iode et l'hydrogène, 1, 433.
- LEMONTOFF (Mlle J.). Sulfocyanate de méthylène, 1, 503. — Action de  $\text{CH}_2\text{S}$  sur quelques amines, 510.
- LESCŒUR (H.). Déplacement mutuel



- des acides acétique et formique, 1, 259. — Mouvem. gyrateur de certains sels sur l'eau, 2, 270. — Bisulfate de lithine, 516. — Biacétate de thallium, 516. — Biacétate de lithine, 517.
- LEY et POPOFF. Oxy-acides de la série grasse, 1, 310.
- LIEBERMANN (C.). Mat. color. produites par l'action de l'acide azoteux sur les combin. arom. oxygénées, 1, 284. — Xylindéine, 328.
- LIEBERMANN (C.) et F. PALM. Combin. des carbures aromatiques avec les dér. de l'acide picrique, 2, 401.
- LIEBERMAN (C.) et G. von RATH. Acides anthracène- et anthraquinone-carboxylique, 2, 216.
- LIEBERMANN (C.) et H. TROSCHE. Action de  $AzH^3$  sur l'alizarine, 2, 312.
- LIETNY. Action de l'iode sur la sulfuree, 2, 457.
- LIMPRICHT (H.). Form. des acides sulfo des amines aromatiques, 1, 464. — Acides nitrophénylsulfureux, 2, 391. — Acides bromophénylsulfureux, 556.
- LIMPRICHT (H.) et A. BERNDSEN. Acides amidophénylsulfureux isom. 1, 465; 2, 393.
- LINDBOM (G.). Acide trimétaphosphorique, 1, 447.
- LINNEMANN (E.). Constit. des combin. allyliques et de l'acide acrylique, 1, 22.
- LIUBAVINE. Prépar. du glyoxal, 2, 457. — Altération de l'aldéhyde-ammoniacale à l'air; action de la triméthylamine sur l'aldéhyde, 544.
- LIPPMANN (E.). Action de l'iode sur l'oxyde de mercure, 2, 132.
- LOCHER (J.). Voy. V. MEYER.
- LOEWE (J.). Acides catéchique et cachoutannique, 1, 132. — Tannin du dividivi, 2, 416. — Tannin des mirobolans et du gallon de Hongrie, 417.
- LOISEAU (D.). Voy. E. BOIVIN.
- LORENZ (F.-C.). Prépar. et dérivés du stilbène, 1, 325.
- LORIN. Prépar. de l'acide formique concentré, 2, 22, 436.
- LOSSEN (W.). Identité du phényle-carbamidol avec la diphenylurée, 1, 35. — Constit. de l'hydroxylamine et de ses dér. amidés, 2, 187. — Substit. de  $AzH^3$  au carboxyle, 191.
- LOSSNER (L.). Action du chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de potassium, 1, 121.
- LOUGUININE (W.). Corresp. russes, 1, 178, 284, 301, 451; 2, 359, 451, 455, 522, 544.
- LOUND. Voy. KAMENSKI.
- LUCK (E.). Combin. de  $AzO^2$  avec le phosphate de magnésium, 1, 457.
- LUNGE (G.). Industrie de l'acide sulfurique en Angleterre, 1, 331. — Industrie de la soude; procédé Hargreaves, 377. — Cendres de pyrites, 518.
- LUPTON. Formule des aluns, 2, 363.
- LUSSEY (R.). Dérivés de la toluylène-diamine, 1, 512; 2, 397. — Outremer violet, 423.
- LUYNES (V. de) et CH. FEIL. — Rech. sur le verre trempé, 2, 418.
- LYSENKO. Coke fourni par diverses substances, 1, 301. — Action de l'oxygène sur les houilles, 2, 523.
- 
- MACAGNO (J.). Dosage de la glycérine et de l'acide succinique dans les vins, 2, 288.
- MAC-CREATH (Dav.). Action des anhydrides sur la guanidine, 2, 295, 373.
- MAC-IVOR (Emerson). Fluorure d'arsenic, 1, 103. — Sulfarsénite de cuivre, 104.
- MAGER (E.). Voy. R. FITTIG.
- MAGNIER DE LA SOURCE (L.). Action de l'eau sur l'acide urique, 1, 483.
- MALY (R.). Acidité du suc gastrique, 1, 282. — Form. de l'acide paralactique par la fermentation, 2, 137. — Sur les mat. color. de la bile, 226.
- MAQUENNE. Voy. A. MILLOT.
- MATHIAS (C.). Voy. A. MICHAELIS.
- MATHIEU (E.) et V. URBAIN. Rôle des gaz dans la coagulation du sang, 1, 425. — Réponse aux objections de M. Gautier sur le rôle de  $CO^2$  dans la coagulation du sang, 2, 483.
- MAUMENÉ (E.-J.). Appareil pour mesurer les gaz dégagés, 1, 97. — Bronzes du Japon, 2, 234.
- MAUTHNER (J.). Action de la choline sur les mat. albuminoïdes, 2, 227.
- MEDINGER. Voy. C. HELD.
- MEER (E. ter). Combin. du phénol avec les aldéhydes, 1, 368. — Nitrosophénol, 2, 412.
- MEISTER (O.). Analyse des savons, 1, 568. — Sulfate ferrique cristallisé, 2, 464.
- MELIKOFF (P.). Dens. vap. de  $ICl^3$ , 2, 365.
- MENDELEEFF. Thermomètre différentiel, 2, 360.

- MENDELÉEFF et INOSTRANTZEFF. Gisements de sphérosidérîte, 1, 301.
- MENSCHOUTKINE (N.). Acide éthyle-succinurique, 1, 451. — Dialurates, 2, 455. — Acide diméthyle-parabannique et ses éthers, 458.
- MERING (de) Voy. MUSCULUS.
- MERMET (A.). Réaction des sulfocarbonates, 2, 433. — Distinction entre les sulfocarbonates de monosulfures et de bisulfures, 434. — Sulfocarbonates doubles, 434. — Voy. B. DELACHANAL.
- MESDACH. Voy. OESCHGER.
- MEYER (E. de). Form. de l'acroléine par l'éthylène, 1, 110.
- MEYER (V.). Dibromonitréthane, 1, 463. — Dibromobenzines isomér. 2, 138.
- MEYER (V.) et M. LECCO. Constit. des combin. ammoniacales et du sel ammoniac, 2, 171.
- MEYER (V.) et J. LOCHER. Form. de l'acide éthylnitrolique, 1, 305. — Pseudonitrols, 561. — Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires, 552. — Constit. des pseudonitrols, 2, 29. — Action des acides sur les dérivés nitrés de la série grasse, 182. — Mode de form. de l'hydroxylamine, 182.
- MICHAELIS (A.). Combin. phosphorées aromatiques, 2, 403. — Diphosphobenzide, 406.
- MICHAELIS (A.) et J. ANANOFF. Acide phosphényleux. Constit. de l'acide phosphoreux, 2, 38. — Dér. substitués de la phénylphosphine, 403.
- MICHAELIS (A.) et E. BENZINGER. Dér. de substit. de l'acide phosphénylique, 2, 406.
- MICHAELIS (A.) et H. LANGE. Action de  $\text{PCl}_5$  sur le toluène, 2, 407.
- MICHAELIS (A.) et E. MATHIAS. Acide phosphénylique et ses combin. 1, 317.
- MICHAELIS (A.) et G. WAGNER. Constit. du sulfite d'éthyle, 1, 307.
- MICHLER (W.). Ethers des mercaptans, 1, 462.
- MIKOLINSKY. Emploi de  $\text{SO}_2$  dans la fabric. de l'alcool de grains, 1, 456.
- MILLOT (A.). Rétrogradation des phosphates, 1, 194.
- MILLOT (A.) et MAQUENNE. Phosphate ammoniac-magnésien nouveau, 1, 238.
- MILLS (Ed.). Dérivés de l'aniline, 2, 388.
- MODRZEJEWSKI. Voy. GRÉHANT.
- MONTGOLFIER (J. de). Camphre monobromé et dibromé, 1, 253.
- MORAWSKI (Ph.). Dér. non chlorés de l'acide chlorocitramalique, 1, 73.
- MORKOWNIKOFF (W.). Alcool heptylique, 1, 179. — Oxydation de l'acide  $\alpha$  oxybutyrique, 264.
- MORSE (H.). Benzoylamidophénols, 1, 560.
- MORTON (H.). Fluorescence du chrysène et du pyrène, 2, 315.
- MOUN. Aphorismes chimiques sur les houilles, 1, 301.
- MULDER (E.). Combin. de la cyanamide, 1, 549.
- MULDER (E.) et J.-A. ROORDA-SMIT. Rech. sur la cyanamide. Procédés de désulfuration, 1, 550.
- MUNDE (R.). Diisopropylacétone et méthylisopropylacétone, 1, 504.
- MUNDELIUS. Acide méthylaniline-sulfureux, 1, 562.
- MUSCULUS et DE MERING. Principe contenu dans l'urine après injection de chloral, 1, 486.

## N

- NATIVELE (C.-A.). Extraction de la digitaline, 1, 88.
- NENCKI (M.). Dérivés de la guanidine, 1, 547. — Mat. color. de l'urine dérivées du groupe indigotique, 2, 229.
- NEVOLE. Butylènes isomériques, 2, 97, 122.
- NIGGELER. Mat. colorante de l'urine appartenant au groupe de l'indigo, 1, 420.
- NILSON (L.-F.). Sélénites, 1, 260, 353, 494.
- NOELTING (C.). Acide bromophénylsulfureux, 1, 464. — Voy. C. WURSTER.
- NORBLAD (J.-A.). Sels de vanadium, 1, 64.

## O

- OESCHNER (W.). Hydrogénation de l'acétone éthyl-propylique, 2, 99.
- OESCHGER et MESDACH. Dosage électrolytique du cuivre et d'autres métaux, 1, 180.
- OGLIALORO (A.). Réactions du chloral, 1, 503.
- OPPENHEIM (A.) et M. SALZMANN. Point d'ébull. de la glycérine, 2, 27.
- ORLOWSKY (Marjan). Action de  $\text{SO}_2\text{HCl}$  sur les alcools, 2, 291. — Prod. second. de la prépar. de l'acide bromosuccinique, 546.

OSSIPOFF. Action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur l'amy-  
lène, 2, 361.  
OSTERLAND (C.). Malonate de méthyle.  
Malonamide, 1, 463.  
OSTERMAYER (E.). Dérivés du phénén-  
thène, 1, 325.  
OTT (Ad.). Prépar. de la safranine, 1,  
42.  
OTTO et N. WITT. Métadichloroben-  
zine et dérivés, 2, 201.

## P

PARST. Urine de leucocythémique, 1,  
481.  
PAGEL. Acide orthotoluidine-sulfureux,  
2, 83.  
PALM (F.). Voy. C. LIEBERMANN.  
PAQUET. Densimètre, 2, 51.  
PAULET (Max). Conserv. des bois, 1,  
522.  
PAVLOFF (D.). Synthèse des acétones,  
2, 456.  
PEBAL (L.). Acide hypochlorique et  
euchlorine, 2, 464.  
PECHMANN (H. van). Acide paramido-  
crésylmétasulfureux, 1, 76.  
PELLET (H.). Voy. P. CHAMPION.  
PERKIN (W. H.). Coumarine proprioni-  
que et dérivés, 1, 280. — Acides  
dibromacétique et glyoxylique, 2,  
180.  
PERSONNE. Compos. du permanganate  
de potasse, 1, 1.  
PETIT (A.). Action de la diastase sur  
l'amidon. Nouvelle mat. sucrée, 2,  
519.  
PETRIEFF et EGUIS. Acides oxy-isopy-  
rovinique et bromocyno-butyrique  
1, 456. — Action de l'amalgame sur  
quelques éthers neutres, 2, 361. —  
Acides bromoxybutyrique et dioxy-  
butyrique, 453.  
PFAUNDLER (L.). Inégale solubilité des  
faces d'un même cristal, 1, 491.  
PHIPSON (T. L.). Sesquisulfure de fer,  
1, 104. — Chrysénine, 121. — Pré-  
par. de l'acide sulfovinique, 2, 295.  
PICCARD (J.). Chrysine et tecto-chry-  
sine, 1, 79. — Protamine, guanine  
et sarcine dans le frai de saumon,  
2, 94. — Synthèse de l'antraqui-  
none, 215.  
PIESCHEL (F.). Distill. des acides dihy-  
droxamiques, 2, 190.  
PINCHON. Méthode pour reconnaître  
les différentes fibres dans les tissus,  
1, 379.  
PINNER (A.). Action du brome sur l'al-  
déhyde, 1, 553,  
PISATI et DE FRANCHIS. Dilatation du  
phosphore, 2, 133.  
PLANITZ (H. DE). Action de HCl sur  
les alliages de Pb et Sb, 2, 69.  
PLASCUDA (H.). Acides  $\alpha$  et  $\beta$  ben-  
zoyle-benzoïques, 1, 128.  
PLASCUDA (H.) et Th. ZINCKE. Dérivés  
du benzyle-toluène et de la tolyle-  
phénylacétone, 1, 130.  
PONOMAREFF. Voy. Ph. DE CLERMONT.  
POPOFF. Oxydation de l'acide oxybu-  
tyrique, 2, 360. — Triméthylcarbi-  
nol phénylé, 458.  
— Voy. LEY.  
POTTYLTZINE (A.). Déplacement mu-  
tuel des halogènes, 2, 456.  
POUCHET (A. G.). Action de l'acide ni-  
trique sur la paraffine, 1, 111.  
PREHN (A.). Acide crotonique dér. de  
l'acide citraconique, 2, 199, 476.  
PREVOST (E. W.). Voy. H. E. ARMS-  
TRONG.  
PRIWOZNIK (E.). Voy. A. JAVORSKY.  
PROSKAUER. Sélénocyanates d'éthy-  
lène et de méthylène, 1, 502.  
PRUNIER. Action du chlore sur l'iodeur  
d'isobutyle, 2 24.

## R

RADOMINSKI (Félix-V.-C.). Monazite et  
xénotime, 1, 175. — Combin. du  
cérium, 194.  
RADZIEJEWSKI (S.) et E. SALKOWSKI.  
Acide aspartique dans la digestion  
pancréatique, 1, 283.  
RAMMELSBERG (C.). Action de la cha-  
leur sur le permanganate de potas-  
sium, 2, 173.  
RAOULT (F. M.). Distillation de  $\text{SO}_4\text{H}_2$   
sur le charbon de cornues, 1, 284.  
RATH (G. von). Voy. C. LIEBERMANN.  
REGNON (de). Passivité du fer, 1, 17.  
REIMER (C.) Voy. Ferd. TIEMANN.  
REMY. Action de CyK sur l'hydrate de  
bromal, 2, 453.  
RENARD (A). Passivité du fer, 1, 16.  
— Action de l'oxygène électrolyti-  
que sur les alcools, 2, 374. — Idem  
sur la glycérine, 387.  
REUTER (F.). Ethylène-dinaphtyle-  
diamine, 2, 204.  
REYMANN (S.). Dérivés de l'alcool bu-  
tylique secondaire, 1, 506.  
RIBAN (J.). Isomérisie des chlorhydrates  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$ , 1, 98; 2, 13. — Sur  
les camphènes, 2, 8. — Transf. du  
camphre des laurénées en camphène  
et réciproquement, 17.  
RICHE (A.) et Ch. BARDY. Rech. de

- l'alcool méthylique dans l'alcool ord<sup>e</sup>, 2, 321.
- RICHTER (V. de). Synthèse des acides aromatiques, 1, 474.
- RIGO (E.). Purific. de la fonte par le procédé Warner, 2, 139.
- RILLIET (A. A.) et E. ADOR. Constit. de la benzine, 2, 485.
- RINNE (A.) et Th. ZINCKE. Sur une nouvelle dinitrobenzine, 1, 29; 2, 33.
- RODWELL (G. F.). Action de la chaleur sur l'iode d'argent, 2, 175.
- ROORDA SMIT (J.-A.). Prépar. de l'acétate d'ammonium et de l'acétamide, 2, 539. — Action de sulfite d'ammonium sur la nitrobenzine, 541.
- Voy. E. MULDER.
- ROSCOE (H.-E.). Chlorure d'urane, 1, 270.
- ROSENSTIEHL (A.). Relations des mat. color. de la garance et leur rôle dans la teinture, 1, 153, 204.
- ROTERMUND (H.). Diphenylurée par l'acide dibenzhydroxamique. Transf. de l'acide benzoïque en aniline, 2, 186.
- ROUDNEFF. Réduction de l'éther trichlorolactique, 1, 451, 2, 361.
- RUEGHEIMER. Ether diacétosuccinique, 1, 73.
- S**
- SALET (G.). Form. de l'acide iodique dans les flammes iodées, 2, 367.
- SALKOWSKI (E.). Voy. S. RADZIEJEWSKI.
- SALKOWSKI (H.). Nitrophénol fusible à 114° et dinitrobenzine corresp. 1, 117.
- SALOMON (F.). Voy. R. CONRAD.
- SALZMANN (M.). Voy. A. OPPENHEIM.
- SANTÉSSON (Birger). Combin. du niobium, 2, 52.
- SAYTZEFF (A.). Ordre d'addition de  $\text{IH}$  aux hydrocarbures, 2, 546.
- Voy. KANONNIKOFF. — E. WAGNER.
- SCHAAL (Bernh.). Voy. Ern. SCHMIDT.
- SCHAEFER. Acides amidobromocrésyle-sulfureux, 2, 81.
- SCHAEER (E.). Influence des alcaloïdes sur les propr. de l'hémoglobine, 1, 517.
- SCHAEURER-KESTNER (A.). Acide sulfurique anhydre dans les produits de la combustion des pyrites, 1, 437.
- Dissolution du platine par l'acide sulfurique pendant sa concentration, 2, 501.
- SCHIFF (H.). Laurostéarine, 1, 28. — Hydrate de chlore, 2, 363. — Nature et constit. du tannin, 2, 224.
- SCHIFF (Rob.). Action du bromure d'allyle sur l'azotite d'argent, 1, 306.
- SCHIHOUTZKY. Azodérivés du dinitro-phényle, 2, 453.
- SCHLOESING (Th.). Dosage de  $\text{AzH}_3$  atmosphérique, 2, 285.
- SCHLUMBERGER (E.). Voy. WEHLIN.
- SCHMIDT (Ern.). Oxyd. de l'alcool isobutylique, 1, 507. — Chrysène, 567.
- SCHMIDT (Ern.) et Bernh. SCHAAAL. Dérivés sulfo de la naphtylamine, 1, 567.
- SCHNEIDER (R.). Action de  $\text{Cu}_2\text{S}$  sur l'azotate d'argent, 1, 501. — Sulfosels du thallium, 1, 545.
- SCHNITZLER. Phénol cristallisé, 1, 44.
- SCHOELLER (César). Sulfines aromatiques, 1, 564.
- SCHOENE (E.).  $\text{H}_2\text{O}_2$  atmosphérique, 1, 264, 302.
- SCHORLEMMER (C.). Méthylhexyle-carbinol, 1, 312. — Prépar. des chlorures alcooliques, 2, 296. — Méthylhexyle-carbinol, 296.
- SCHRAUBE. Nitrosodiméthylaniline, 2, 409.
- SCHREDER (Jos.). Décompos. de quelques combin. arom. par le chlorate potassique et  $\text{HCl}$ , 2, 553.
- SCHROEDER (B.). Voy. W. WEITH.
- SCHROEDER (H.). Dissociation sur les faces de clivage des cristaux hydratés, 2, 460. — Vol. moléc. des formiates, 460.
- SCHROHE (A.). Transf. de l'allylène en mésitylène, 2, 209. — Action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur l'allylène, 524.
- SCHULTZE (Fréd.). Gaz inflammables dans l'estomac, 1, 421.
- SCHUMANN (O.). Voy. A. MICHAELIS.
- SCHUTZENBERGER (P.). Sur l'albumine et les mat. albuminoïdes, 1, 161, 193, 216, 242, 385, 433; 2, 2, 145.
- SCHUTZENBERGER (P.) et A. BOURGEOIS. Sur le carbone de la fonte blanche, 1, 387.
- SCHWARZE (F.). Ethers phéniliques des acides sulfophényliques, 1, 115.
- SCOLOSUBOFF (D.). Localisation de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, 2, 124.
- SEIGFIELD. Voy. GARNANT.
- SELL (E.). Lampe à sulfure de carbone, 1, 522.
- SELL (E.) et G. ZIEROLD. Chlorure d'isocyanophénylie, 1, 466.

SENHOFER (C.). Acide phényltrisulfureux, 1, 315.  
 SENHOFER. Voy. BARTH.  
 SESTINI (L. Fausto). Extraction du soufre, 2, 490.  
 SESTINI (F.) et J. DEL TORRE. Sur l'absorption de l'azote de l'air par les moisissures, 2, 493.  
 SETSCHENOFF, Absorption de  $\text{CO}_2$  par l'acétate de soude 2, 360. — Absorption de  $\text{CO}_2$  par les sol. salines, 453.  
 SÉVOZ (D.) Absorption des gaz par les fils de fer pendant les opérations de la tréfilerie, 1, 184.  
 SIBEL (J.-E.). Fabric. de la soude, 1, 570.  
 SIDOT. Protosulfure de carbone, 2, 465.  
 SIGEL (O.). Voy. E. ERLÉNMEYER.  
 SILVA (R. D.). Action des alcools sodés sur le camphre, 1, 230, 241 — Action réductrice de  $\text{IH}$  à froid, 2, 50. — Action de  $\text{III}$  sur l'acétone, 97. Action de  $\text{IH}$  sur les éthers mixtes, 482.  
 SKEY (W.). Sulfocyanates doubles, 1, 104. — Sels doubles des métaux avec l'indigo, 136. — Absorption des bases de l'aniline par les subst. siliceuses, 136.  
 SLAWIK (F.). Electrolyse du phénylacétate de potassium, 1, 467.  
 SMITH (Lawrence). Carbonates alcalins purs. Alcool absolu, 1, 102.  
 SMITH (R. Frazer). Sulfure ferreux dans le charbon animal, 1, 138.  
 SMYTH (G. A.). Action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur les anilines méthylées et éthylées, 1, 412.  
 SOCOLOFF (N.). Rech. de  $\text{CyH}$ , 1, 451.  
 SOKOLOFF (N.) et P. LATSCHINOFF. Dérivés ammoniacaux de l'acétone, 1, 278.  
 SOMMARUGA (E. de) et EGGER. Rech. sur l'aloès, 1, 130.  
 SONNENSCHN (F. L.). Transf. de la brucine en strychnine, 2, 220.  
 SPRING (W.). Acides polythioniques, 1, 267. — Action de  $\text{POCl}_3$  sur l'acide chlorureux, 544.  
 STAHLSCHMIDT. Constit. du chlorure de chaux, 2, 423.  
 STCHERBATSCHOFF. Influence de  $\text{NaCl}$  sur la dissociation du sulfate sodique hydraté, 1, 301.  
 STEIN. Mètre étalon en cristal de roche, 2, 49.  
 STEINER (A.). Action du brome sur l'acétate de méthyle, 1, 306. — Action de l'aniline sur les fulminates, 469. — Action de  $\text{AzH}_3$  et

des amines sur le fulminate de mercure, 2, 378.  
 — Voy. TSCHKE.  
 STENHOUSE (J.). Action du brome sur le bromo-pyrogallol et la bromopyrocatechine, 2, 309.  
 STOCK et Edwin JACK. Dosage du fer dans les minerais argileux, 2, 234.  
 STOEYER (C.). Benzonitrilides isomér. 1, 558.

## T

TANATAR. Voy. A. WERIGO.  
 TENHUNE. Substit. de la fonte siliceuse au spiegeleisen dans la fabric. de l'acier Bessemer, 1, 430.  
 TERREIL (A.). Traitement des nickels du commerce pour obtenir le sulfate de nickel, 1, 6, 97.  
 THEUNIS (A.). Transform. des densités, 2, 169.  
 THIBAUT. Fabric. continue du superphosphate, 2, 236.  
 THOMPSON (E.). Voy. E. J. HOUTON.  
 THOMSEN (J.). Basicité de l'acide arsénieux, 1, 13. — Chaleur dégagée par la form. des acides du phosphore, 14. — Chaleur de form. des acides de l'arsenic, 15. — Prépar. de l'acide hypophosphoreux cristallisé, 15.  
 TIEMANN (Ferd.). Sur l'acide vanillique, 2, 566.  
 TIEMANN (Ferd.) et C. REIMER. Acide glucovanillique, 2, 568.  
 TOLLENS (B.). Voy. A. DE GROTE.  
 TORPE (T. E.). Vol. moléc. de quelques liquides, 2, 461.  
 TORRE (J. del). Voy. F. SESTINI.  
 TRAPP. Camphre du *Ledum palastre*, 2, 361, 453.  
 TRAUBE (M.). Action des milieux privés d'oxygène sur le ferment alcoolique, 1, 281.  
 TRIBE. Voy. GLADSTONE.  
 TROSCHE (H.). Voy. C. LIEBERMANN.  
 TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE. Fontes manganésifères, 2, 233. — Etude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse, 234. — Dissolution de l'hydrogène par les métaux, 369.  
 TSCHKE et STEINER. Ether xanthogénacétique, 2, 523.  
 TSCHERNIAK (J.). Substitution dans les dérivés nitrés de la série grasse. 1, 20. — Nitrobutane tertiaire, 22. — Acide méthynitrolique, 2, 176. — Chloronitrométhane et dér., 378. — Sur la dichloréthylamine, 451.

**TSCHERNY.** Dissociation de  $H^2S$ ,  $H^2Se$  et  $H^2Te$ , 1, 301.

**TUNBRIDGE (J.).** Nouv. réactif pour les procédés d'amalgame, 2, 95.

## U

**ULRX.** Dosage de l'iode dans  $Cu^2I_2$ , 2, 285.

**UPPENKAMP (J.).** Dérivés de l'alcool hexylique secondaire, 2, 135.

**URBAIN (V.).** Voy. F. MATHIEU.

## V

**VIEDT (Ch.).** Crayon à copier, 1, 318.

**VILMAIN (G.).** Voy. ENGEL.

**VOGEL (H.).** Infl. de quelques matières sur la sensibilité des plaques photographiques, 2, 319.

**VOGEL (Aug.).** Réaction de la narcéine, 1, 88.

**VOLHARD (J.).** Sur l'aldéhyde formique et le formiate de méthyle, 2, 175.

**VOLKAUSEN (L.).** Voy. C. ENGLER.

**VORSTER.** Voy. GRUNBERG.

## W

**WAGNER (E.) et A. SAYTZEFF.** Synthèse du diéthylcarbinol, 1, 179. — Sur le bromure d'amylène et le glycol amylenique dérivé du diéthylcarbinol, 547. Transform. du diéthylcarbinol en méthyle-propylecarbinol, 548.

**WAGNER (G.).** Voy. MICHAELIS.

**WAGNER (P. V.).** Nitrocrésylol, 1, 513.

**WAGNER (R.).** Fabric. du verre par le sulfate de soude, 1, 378.

**WALLACH (O.).** Nouv. dérivé sulfuré de l'acide cyanhydrique, 1, 19. — Chloral, 310. — Action de  $PCl_5$  sur les amides, 2, 292.

**WALLACH (O.) et A. BOEHRINGER.** Bases non oxygénées, 2, 136.

**WALLACH (O.) et Meinh. HOFFMANN.** Action de  $PCl_5$  sur les amides substituées des acides mono-atom., 2, 290.

**WALTER (David).** Action de  $CS_2$  sur les hydrates alcalino-terreux, 1, 103.

**WEBER (E.) et Th. ZINCKE.** Prod.

secondaires de la prépar. du benzyltoluène, 1, 323.

**WEDDIGE (A.).** Acide cyanoxycarbonique et dérivés, 1, 105.

**WEGNER (M.).** Action de l'iode sur l'acide arsénieux, 1, 267.

**WEHRLIN et E. SCHLUMBERGER.** Ferroetferriycanure d'aniline pour noir d'aniline, 1, 91.

**WEIDEL (H.).** Voy. H. HLASIWETZ.

**WEILER (J.).** Action du méthylal sur le toluène, etc., 1, 360.

**WEITH (W.).** Tétraphénylguanidine et diphénylcyanamide, 1, 35. — Transf. de l'acide orthotoluïque en acide phthalique, 469. — Faits relatifs aux sulfurées et aux guanidines, 509. — Action de l'alcool méthylique sur le sel ammoniac, 2, 375.

**WEITH (W.) et R. BINDSCHEDLER.** Form. de l'acide phthalique, 1, 325.

**WEITH (W.) et A. LANDOLT.** Synthèse d'acides aromatiques, 2, 552.

**WEITH (W.) et B. SCHRÖDER.** Sur les diphénylguanidines, 1, 80. — Nouv. triphénylguanidine, 2, 399.

**WEPPEN (H.).** Form. du kermès, 2, 365.

**WERIGO (A.) et TANATAR.** Sur l'acide fumarique et l'acide malique inactif dér. de l'acide glycérique, 2, 195.

**WERNCKE (A.).** Dosage volum. de l'acide molybdique, 2, 279.

**WESELSKY (P.).** Prépar. des dérivés iodés, 1, 318. — Action de l'acide azoteux sur le phénol, 2, 202.

**WIBEL (F.).** Pou. éclairant de la flamme, 2, 463.

**WIDMAN (O.).** Alizarine par acide rutigallique, 2, 359.

**WIDMANN (E. W.).** Sur les acides nitrobenzoïques, 2, 562.

**WILLM (Ed.) et Ch. GIRARD.** Form. du bleu de diphénylamine. Formodiphénylamine, 2, 99.

**WINKLER (C.).** Sépar. de Sn, Sb et As, 2, 282.

**WISLICENUS (J.).** Acides paradiipimalique, diacrylique et paradiipique, 2, 196.

**WITT (O. N.).** Métadichlorobenzine et dérivés, 2, 300.

— Voy. OTTO.

**WITTSTEIN (G.).** Production d'acide picrique, 2, 239. — Solubilité de  $CO^2Mg$  dans les borates alcalins, 285.

**WITZ (G.).** Dosage volumétrique des acétates, 1, 89.

**WLADOWSKI.** Applic. de  $SO_2$  à la fabric. de l'alcool de grains, 2, 452.

**WÄHLER (F.).** Réduction de l'oxydure

- de **palladium**. Sulfate double de sodium et palladium, 1, 287.
- WREDEN**. Action de  $\text{IH}$  sur le toluène, 2, 458.
- WRIGHT** (C. R. A.) et G. H. BECKETT. Action des acides et anhydrides sur les alcaloïdes, 2, 219.
- **Voy.** G. H. BECKETT.
- WROBLEWSKY** (E.). Ethyle-toluène, 1, 179. — Décomp. des combin. diazoïques par l'eau, 378. — Acides sulfoconjugués du métabromotoluène, 377. — Synthèse du méthyltoluène, 2, 203. — Constit. des dér. de la benzine, 452.
- WURSTER** (C.) et E. NOELTING. Transformation de la dinitrobenzine en résoreïne, 1, 31. — Constit. des dér. de substit. de la benzine, 2, 212.
- WURTZ** (Ad.). Dérivés de l'aldol-ammoniaque. Diadol, 2, 100.
- WYSCHNEGRADSKY**. Acide diméthyléthylacétique, 1, 309. — Condensation de l'iso-amylène, 451; 2, 381. — Nouv. pinacolines, 2, 360.
- Z**
- ZAGOMENNY**. Dérivés de la désoxybenzoïne, 1, 455.
- ZALESKI** (K.). Acide moringique, 1, 29.
- ZALOMANOFF**. Pouvr. absorbant du sol, 1, 173, 304; 2, 522.
- ZEIDLER** (O.). Combin. du chloral avec les benzines bromées et chlorées, 1, 359.
- ZELLER** (A.). Prépar. du glycol, 1, 111.
- ZELLER** (A.) et G. HUEFNER. Prépar. du glycol, 1, 110.
- ZIEROLD** (G.). **Voy.** E. SELL.
- ZINCKE** (Th.). Acide orthobromobenzoïque, 2, 90. — Réduction de l'acide benzoyle-isophtalique, 313.
- **Voy.** C. FORST. — H. PLASCUDA. — A. RINNE. — E. WEBER.
- ZININ** (N.). Dérivés de l'oxylépide, 2, 451.
- ZOTTA** (V. von). Ether glycérique, 1, 310.

---

**Articles sans nom d'auteur.** — Dosage de l'albumine par le tannin, 1, 40. — Ciment pour le marbre et l'albâtre, 134. — Emploi du santal rouge, 139. — Le phosphore et le carbone dans le fer, 431. — Bronze phosphoré, 2, 95.

---

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XXIII ET XXIV, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1875, T. 1 ET 2.)

## A

- ACAÏOU. Principe astringent, 2, 2, 119.
- ACÉNAPHTÈNE. Action de Br, 1, 327.
- ACÉNAPHTHYLENE. Prépar., 1, 326. Propr., 326. Oxyd., 327. — Dér. bromé. — Dibromure, 327.
- ACÉTAL PENTACHLORÉ. Prés. dans les prod. secondaires du chloral, 1, 433.
- ACÉTANILDE. Action de  $\text{PCl}_5$ , 2, 293. — Prépar., 539.
- ACÉTANILIDE. Form. 2, 389.
- ACÉTATES. Dosage volum. 1, 89.
- D'AMMONIUM. Sel acide, 2, 107. — Prépar., 2, 539.
- D'ÉTHYLE SODÉ. Dérivés, 1, 72. Action de l'iode, 73; — de l'éther chloracétique; de l'éther chloroxycarbonique; de l'iodure d'allyle, 73.
- DE GLYCIDÉ. Prépar. Propr., 1, 160.
- DE LITHINE. (di), 2, 517.
- DE MÉTHYLE. Action du brome, 1, 306.
- DE SODIUM. Action de  $\text{CO}_2$ , 2, 360.
- DE THALLIUM. (di), 2, 516.
- ACÉTINE DU GLYCOL. Action du bromure d'éthylène, 1, 8.
- ACÉTIQUE (Acide). Dosage en prés. d'acides minér., 1, 89. — Déplacem. par acide formique, 1, 259.
- (Anhydride). Chaleur de combin. avec l'eau, 1, 294.
- ACÉTODINITROMÉSIDINE. 1, 415.
- ACÉTODIPHÉNYLAMINE. Prépar. Prop., 2, 100.
- ACÉTO-ÉTHYLSULFUREUX (Acide). 1, 447. Sels de K., Ba, Cu, Zn, 447.
- ACÉTOMALONATE D'ÉTHYLE. Form. Propr., 1, 73.
- ACÉTOMÉSIDINE, 1, 416; 2, 210.
- ACÉTONE. Action de  $\text{AzH}_3$  (Heintz) 1, 274; (Sokoloff et Latschinoff), 278. — Triacétonamine, 275. — Diacétonamine, 276, 279. — Dihydrotriacétonamine, 277, 279. — Action de  $\text{IH}$ ; 1, 451; 2, 97, 361. — Form. par allylène, 2, 525.
- ACÉTONES. Acétone crésyle-phénylique et dér., 1, 131. — Condensation des acétones supérieures, 2, 72. — Réduction de quelques acétones par  $\text{IH}$ , 80.
- Transf. en carbures acétyléniques, 2, 333. — Sur leur synthèse par les combin. zinco-organ. et les chlorures d'acides, 456.
- ACÉTONINE. Constit., 1, 274.
- ACÉTONIQUES (Alcools), 1, 322.
- ACÉTONITROMÉSIDINE, 1, 415.
- ACÉTOPHÉNONE. Voy. MÉTHYLE-BENZOYLE.
- ACÉTOPHÉNONIQUE (Alcool). Dérivés, 1, 322.
- ACÉTOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Prépar. Propr., Sels de Ag, Cu, K, 1, 446.
- ACÉTOPHÉNYLSULFURIQUE (Acide). 1, 446.
- ACÉTOSUCCINATE D'ÉTHYLE. Prépar., Propr., 1, 73. — Diacétosuccinate, 73.
- ACÉTYLE-CYANAMIDE. Chlorhydrate, 2, 473.
- ACÉTYLE-CODÉINES, 2, 219.
- ACÉTYLE-GENTISINE, 2, 223.
- ACÉTYLE-MORPHINE, 2, 219.
- ACÉTYLÈNE. Action du chlore sur le perbromure, 1, 4. — Perbromure bromé, 173. — Identité des dér. bromés du perbromure avec les dérivés de l'éthylène, 257.
- ACÉTYLÉNIQUES (Combin.) dér. des aldéhydes, 2, 381; — des acétones, 383.
- ACÉTYLE-PHÉNYLOXAMÉTHANE, 2, 305.
- ACIDES. Déplacement réciproque des acides gras volatils, 1, 199, 402; — des acides formique et acétique, 259. — Rech. sur les acides gras et leurs sels alcalins, 290. — Form. de ces sels en dissolution, 291; — à l'état solide, 292. — Oxydation des oxacides gras, 310. — Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau, et réciproques de ces acides, 397. — Acides contenus dans le pé-



- trôle brut, 410. — Form. des acides sulfoconjugués des acides aromatiques, 464. — Synth. d'ac. aromatiques, 474. — Partage d'un acide entre plusieurs bases, 2, 102. — Distill. des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée, 2, 387. — Acide tricarboné interméd. entre les acides méthyltricarbonique et carballylique, 546. — Synth. d'acides aromat., 552.
- Pour chaque acide, voir le nom générique.
- ACIER. Fabric. au four Pernot, 1, 428. — Trempe, 429. — Fabric. par fonte siliceuse, 430. — Aciers phosphoreux, 431; leur fabric. 431. — Action du froid, 2, 140. — Limite de carburation, 231.
- ACROLÉINE. Form. par éthylène, 1, 110. — Dibromure, 307. — Polymérisation, 2, 385.
- ACRYLIQUE (Acide). Constit. Action de l'hydrogène, 1, 22.
- AFFINITÉ relative des halogènes pour les métaux, 2, 68.
- AIR. Dosage de  $AzH_3$ , 2, 285.
- ALBUMINE. Coagulation, 1, 2, 172. — Combin. avec les acides, 39. — Dosage par le tannin, 40. — Rech. de M. *Schutzenberger*, 1, 161, 216, 242; 2, 3, 145. — Action de  $SO_4H_2$ , 1, 164; — de  $BaH_2O_2$ , 1, 193, 216, 242, 385, 433. Constit., 1, 252; 2, 145.
- ALBUMINOÏDES (Mat.). Rech. sur leur constit. (*Schutzenberger*), 1, 161, 216, 242. Résumé, 252. — Nature des prod. de dédoublement, 2, 3. — Décompos. dans le vide, 1, 421. — Constit., 2, 145. — Action de la chaleur, 227.
- ALCALOÏDES. Action des acides et anhydrides, 1, 280; 2, 219; — leur influence sur quelques phén. d'oxydation, 2, 417.
- ALCOOL. Prépar. de l'alcool absolu, 1, 102. — Dilution à un degré déterminé, 136. — Emploi de  $SO_2$  dans la fabric. de l'alcool de grains, 456.
- Rech. de l'alcool amylique, 2, 96; — de l'alcool méthylique, 321. — Prés. dans l'esprit de bois, 424, 457; — dans le règne végétal, 474. — Action de  $SO_2HCl$ , 2, 291. — Action de l'oxygène électrolytique, 371; — de l'iode de méthyle, 473.
- ALCOOL PENTAMÉTHYLE. 1, 265, 2, 526.
- ALCOOLS. Points d'ébull. des alcools normaux, 1, 313. — Alcools acétoniques, 322. — Triphényle-carbinols, 373. — Alcools dérivés de la diisopropyl- et de la méthylisopropylacé-  
tène, 504. — Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires, 552. — Alcools dér. du stilbène, 2, 206. — Action de l'acide chlorosulfurique, 291. — Action de la glycérine sur les alcools polyat., 436.
- ALCOOMÉTRIE. Formule alcoométrique nouvelle, 2, 520.
- ALDÉHYDE. Action de la chaleur, 1, 237. — Combin. avec propyluréthane, 273; — avec la benzine, 364; — avec le toluène, 365. — Action du brome, 554. — Polymérisation par carbonate potassique, 2, 385. — Oxydation par le permanganate, 530. — Action de la triméthamine, 545.
- ALDÉHYDE-AMMONIAQUE. Altération à l'air, 2, 544.
- ALDÉHYDES. Form. 1, 264. — Combin. avec l'uréthane, 272; — avec le phénol, 369. — Carbures acétyléniques dérivés, 2, 381. — Polymérisation, 384.
- ALDOL. Distill. de l'aldol-ammoniaque, 2, 100. Diadol, 101.
- ALIZARINAMIDE, 2, 313.
- ALIZARINE. Mod. de form., 1, 87. — Prépar. et prop. de l'alizarine pure de la garance, 156, 216. — Purific. 2, 312. — Sépar. de la purpurine, 1, 215. — Constit., 1, 88. — Action de  $AzH_3$ , 2, 312. — Form. par réduction de l'acide rufigallique, 2, 359.
- ALIZARINIMIDE, 2, 313.
- ALLIAGES. Alliages japonais, 1, 183. — Bronze japonais, 2, 234. — Action de  $SO_4H_2$  dans les alliages de plomb, 1, 432; — de  $HCl$  sur les alliages  $PbSb$ , 2, 69.
- ALLYACÉTATE D'ÉTHYLE, 1, 73.
- ALLYLAMINE. Prod. d'addition. Action du brome, 2, 379.
- ALLYLÈNE. Transform. en mésitylène, 2, 209; — en acétone, 525. — Action de  $SO_4H_2$ , 524.
- ALLYLE-BENZINE. Essai de synthèse, 2, 408.
- ALLYLIQUE (Alcool). Action de  $H$  naissant, 1, 23. — Combin. avec chloral, 506. — Prés. dans les produits de distill. du bois, 2, 30, 32.
- ALLYLIQUES (Combin.). Constit. 1, 22.
- ALOËS. Aloïnes retirées des divers aloès, 1, 130.
- ALPHA. Prépar. pour papier, 2, 450.
- ALUMINIUM. Oxydation, 1, 545.
- ALUNS. Formule, 2, 363.
- AMALGAMATION. Réactif nouveau pour ce procédé, 2, 95.
- AMARINE. Dér. nitrosé et constit., 2, 545.
- AMIDES. Nature des produits amidés, dér. de l'albumine, 2, 3. — Acides

- amidés dér. de l'hydroxylamine, 2, 186. — Action de  $\text{PCl}_5$ , 2, 290, 292.
- AMIDOBENZANILIDE (*méa*). Prépar., propr., 2, 306. Sels 307.
- AMIDOBENZOÏQUE (Acide). Action de l'iode et  $\text{HgO}$ , 2, 395.
- AMIDOBENZONAPHTYLAMIDE et sels, 1, 559.
- AMIDOBENZONITRILES. Form. et propr. des isomères, 1, 561.
- AMIDOBROMOPHÉNYLSULFUREUX (Acides). Isomères et dér., 2, 81, 83, 390, 393. — Sels, 82. — Acide  $\alpha$  et sels; dér. dibromé, 393. — Dér. diazoïque, 394. — Dér. tribromé, 394. — Acide  $\beta$ , sels et dér. 394. — Acide  $\gamma$ , 395.
- AMIDOCRÉSYLDISULFUREUX (Acide). Acide *para*, 1, 79. — Acide orthotoluidine-sulfureux et dér., 2, 83.
- AMIDOCRÉSYLOL. Prépar., propr., 1, 513.
- AMIDOCRÉSYLSULFUREUX (Acide). Form., propr. et séparation des isomères. Acides *para-méa*, 1, 75; — Sels de Ba, Pb, Ag, 76. — Dérivés, 76, 77. — Acide *ortho-para* et dér., 556. — Dér. bromés isomériques, 2, 81, 83.
- AMIDON. Action de la diastase, 2, 519.
- AMIDONAPHTYLSULFUREUX (Acide). Acide  $\alpha$  et sels, 2, 511.
- AMIDOMÉSYTLÈNE. Voy. MÉSIDINE.
- AMIDOPHÉNOL. Dér. benzoylique, 1, 560. — Form., 2, 189.
- AMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Ses isomères, 1, 465.
- AMIDOXYANTHRAQUINONE et AMIDODIOXYANTHRAQUINONE, 2, 313.
- AMINES. Action des chlorures alcooliques sur les monamines, 1, 2; 2, 120. — Transform. des amines secondaires et tertiaires en mat. bleues 1, 3. — Form. de leurs acides sulfoconjugués, 464. — Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 510. — Prépar. de bases non oxygénées, 2, 136. — Substit. de  $\text{AzH}_2$  au carboxyle dans les acides organiques, 191.
- AMMONIAQUE. Rech. des mat. goudronneuses dans l'ammoniaque du commerce, 1, 256. — Dosage de  $\text{AzH}_3$  atmosphérique, 2, 285.
- Dissociation des sels ammoniacaux en sol. aqueuse, 1, 458. — Constit. des combin. ammoniacales et du sel ammoniac, 2, 471.
- AMYLAMINE tertiaire, 1, 340.
- AMYLICRÉTYLAMINE, 2, 121.
- AMYLÈNE. Oxydation, 1, 197. — Condensation de l'iso-amylène, 451. — Isomérisation des amylènes dér. de l'alcool de ferment., 453. — Action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 2, 361. — Condensation de l'iso-amylène, 361. — Condensation, 457. — Constit. 548.
- AMYLGLYCOL. dér. du diéthylcarbinol, 2, 547. — Constit. 548.
- AMYLIQUE (Alcool). Rech. dans l'alcool ord., 2, 96.
- AMYLSULFACÉTIQUE (Acide). 1, 446.
- ANALYSE. Dosage électrolytique du cuivre et autres métaux, 1, 182, 340. — Méthode de dosage volumétr. 2, 286.
- ANHYDROBENZOYLE - DIAMIDOBENZINE, 1, 558.
- DIAMIDONAPHTALINE, 1, 560.
- ANILINE. Action sur les fulminates, 1, 469. — Aniline nitrométhylque 469. — Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 511. — Form. par acide benzoïque, 2, 186. Prépar. des dér. chlorés et bromés, 2, 388. — Action sur la dichlorhydrine, 557.
- ANISHYDROXAMIQUE (Acide). Prépar., propr. 2, 188. — Sel de K, 188. — Distillation, 192.
- ANISIDINE (*para*). Form., propr. 1, 118. — Action de l'acide azoteux, 118; — de  $\text{CS}_2$ , 119.
- ANISIQUE (Aldéhyde). Combin. avec uréthane, 1, 273.
- ANISOBENZHYDROXAMIQUE (Acide). 2, 189. — Distill., 190, 191. — Ether, 194.
- ANISOCARBAMIDOL. Constit. 1, 35.
- ANISOL. Action du méthylal, 1, 369.
- ANISOSULFURÉE. Form., propr., 1, 119. — Désulfuration, 119.
- ANTHRACÈNE. Extraction, 1, 42. — Form., 1, 323. — Isomère, 324. — Combin. avec la picramide, 2, 400.
- ANTHRACÈNE-CARBOXYLIQUE (Acide). Form., propr., sels, 2, 216. — Oxydation, 217.
- ANTHRAQUINONE. Synth. de dér. anthraquinoniques par l'acide phthalique, 1, 85; 2, 215. — Transform. en acide phthalique, 1, 328. — Synthèse 2, 215.
- ANTHRAQUINONE-CARBOXYLIQUE (Acide). Form., propr., sels, 2, 217.
- ANTIMOINE. Action de  $\text{HCl}$  sur ses alliages avec Pb, 2, 69.
- ARGENT. Action de  $\text{H}$  sur ses sels, 1, 264. — Procédé d'amalgamation, 2, 95. — Extract. de l'argent des creusets de fonte ayant servi aux alliages monétaires, 2, 573.
- AROMATIQUES (Combin.). Transpositions moléc., 2, 87. — Constit., 2, 206. — Position des groupes substitués, 1, 472; 2, 558. — Dér. phosphorés, 2, 403. — Action du chlorate de potasse et  $\text{HCl}$ , 553.

**ARSÉNIATES DE GLUCINIUM**, 2, 358.  
**ARSENIC**. Chaleur d'oxydation, 1, 15. — Fluorure, 103. — Localisation dans les tissus d'animaux empoisonnés, 2, 124. — Dosage dans les mat. animales, 2, 250. — Extraction de tout l'arsenic contenu dans les tissus, 251. — Critique des méthodes usuelles de destruction des mat. animales, 254. — Dosage de l'arsenic à l'état métalloïdique, 258.  
**ARSÉNIEUX (Acide)**. Neutralisation et basicité, 1, 13. — Chaleur de form., 15. — Chal. de dissolution, 15. — Action de l'iode, 267.  
**ARSÉNIQUE (Acide)**. Basicité, 1, 13. — Chaleur de form., 15.  
**ASPARAGINE**. Action de l'urée, 2, 339.  
**ASPARTIQUE (Acide)** dans la digestion pancréatique, 1, 283.  
**ATHAMANTINE**. Constit., 1, 331.  
**AZOBENZOÏQUE (Acide)**. Isomères, 2, 561.  
**AZOÏQUES (Combin.)**. Action des sulfes, 2, 564.  
**AUTUNITE**. Compos., 1, 103.  
**AZOPHÉNYLÈNE**. Prépar., 2, 303. — Combin., propr., 304.  
**AZOTATE DE MÉTHYLE**. Moyen d'empêcher son explosion, 1, 63, 98. — **DE SODIUM**. Solubilité et combin. avec l'eau, 2, 366.  
**AZOTE**. Rôle dans les moisissures, 2, 493.  
**AZOTEUX (Acide)**. Form. dans la nature, 1, 266.  
**AZOTIQUE (Acide)**. Form. dans la nature, 1, 266. — Dosage dans les eaux, 2, 283.  
**AZOTOLUÈNE**. Form., propr., 2, 453, 453.  
**AZOTURES DE TITANE**, 2, 130.  
**AZOXYBENZOÏQUE (Acide)**. Form. et réduct., 2, 41. — Acide *ortho* et sel de Ba, 42; — sa réduction, 43.

## B

**BARBADALOÏNE**, 1, 130.  
**BASICITÉ** des acides de l'arsenic, 1, 13.  
**BENZAMIDE**. Action de  $PCl_5$ , 2, 294.  
**BENZANILIDE**. Dér. nitrés isomériques, 1, 558. — Dér. nitrés et amidés, 2, 306. — Action de  $PCl_5$ , 2, 290.  
**BENZANISHYDROXAMIQUE (Acide)**. Prépar., propr., 2, 189. — Sa distill. 191. — Éther, 194.  
**BENZHYDROXAMIQUE (Acide)**. Transform. en aniline, 2, 192. — Distill. du sel de Ba, 193.  
**BENZINE**. Ses dér. bichlorés, 1, 178. — Position des groupes substitués,

472. — *Para-série*, 472. — *Ortho-série*, 474. — Relations entre les benzines et les phénols substitués, 2, 77. — Constit., 204; — de quelques dér. de subst., 212. — Rapports entre les dérivés di- et trisubstitués, 302. — Dér. dibromés, 2, 138. — Dér. phosphoré, corresp. à la diazobenzine, 406.

Combin. des dér. de la benzine avec le chloral, 1, 359; — avec le méthylal, 360; — avec l'aldéhyde, 364; — avec la chloraldéhyde, 2, 34; — avec le chloral crotonique, 37. — Action de la chaleur rouge, 1, 567.

Constit. de la benzine et rech. sur ses dér. d'addition, 2, 485.

**BENZOÏQUE (Acide)**. Transform. en aniline, 2, 187. — Dér. diiodé, 395. — (Aldéhyde). Combin. avec propyl-méthane, 1, 273. — Polymérisation, 2, 385.

**BENZONAPHTHYLAMIDE**. Dér. nitrés isomér., 1, 559.

**BENZONITRANILIDE**. Isomères, — Réduction, 558; 2, 213.

**BENZONITRILE**. Action de  $H^2Se$ , 1, 563.

**BENZONITROTOLUIDE**. Form., propr. 1, 121. — Réduction, 2, 213.

**BENZOPHÉNONE**. Réd. par  $IH$ , 2, 80. — Produits de réd. 85.

**BENZOPHÉNONE-DICARBOXYLIQUE (Acide)** Form. 1, 361.

**BENZOYLAMIDANISOL**. Form., propr. 2, 190.

**BENZOYLAMIDOPHÉNOLS**. Form., propr. 1, 560.

**BENZOYLE-BENZOÏQUE (Acide)**. Propr. de l'acide  $\beta$ , 1, 128. Sels de K, Ag, 128; — de Cu, Zn, 129. Éther méthylique, 129. — Sels de K, Ba, Am, Cu de l'acide  $\alpha$ , éther méthylique, 129. — Réduction de l'acide  $\beta$ , 2, 314.

Acide dibenzyloyle-benzoïque, 1, 323.

**BENZOYLÉTHYLCARBAMIDE**, 1, 124.

**BENZOYLÉTHYLCARBAMIQUE (Acide)**. Form., propr. 1, 125. — Sel de K, 125.

**BENZOYLÉTHYLOXYSULFOCARBONIQUE (Acide)**. Prépar. 1, 123. — Réactions, 123. — Sel de K, éther, 124. — Désulfuration, 125.

**BENZOYLE-ISOPHTALIQUE (Acide)**. Prépar., propr. 2, 313. — Réduction, 314.

**BENZYLE-DIMÉTHYLSULFINE**. Prépar. de l'iode, 1, 565.

**BENZYLE-DIPHÉNYLE**. Propr. 2, 100.

**BENZYLE-HYDROSÉLÉNIEUX (Acide)**, 1, 565. — Sels, 565. — Action de  $PCl_5$ , 566.

- BENETLE-TOLUÈNE.** Dér. isomériques, 1, 130. — Prod. second. de sa prépar. 323.
- BENZYLIQUE** (Alcool). Form. 1, 468.
- BENZYLISOXYLÈNE.** Form., propr., oxydation, 2, 313.
- BETTERAVE.** Distribution du sucre et des principes minér. 1, 138. — Action de BaO sur ses principes, 520.
- BIBLIOGRAPHIE.** *Gorup-Besanez*: Analyse zoachimique, 1, 384. — *Schutzenberger*: Fermentation, 578. — *Van't Hoff*: La chimie dans l'espace, 578. — *Hébet*: Chimie générale élémentaire, 2, 240.
- BIÈRE.** Fabric. du malt, 2, 320.
- BILE.** Mat. color. (*Maly*) 2, 227. — Analyse des calculs biliaires, 226.
- BILIVERDINE.** Compos. 2, 227.
- BISMUTHAGE** des métaux 2, 235.
- BLANCHIMENT.** Procédés nouveaux, 1, 135.
- BLEU DE DIPHÉNYLAMINE.** Form. et prod. second. 2, 99. — Purific. Réactions, 100.
- BOIS.** Décompos. et conservation, 1, 522. — Prod. de sa distill. sèche, 2, 30, 31, 55.  
Teinture au noir d'ébène, 2, 319.
- BORAX.** Action de l'iode, 2, 174.
- BORIQUE** (Acide). Dosage, 2, 287.
- BORNÉO-CAMPÈNE.** Prépar. propr. 1, 98; 2, 13.
- BROMAL.** Form. par bromuration de l'aldéhyde, 1, 554.
- BROMAMIDOCRÉSYLE - MÉTASULFUREUX** (Acide), 1, 77; sels, 78. — Dér. diazoïque, 78. — Isomères et dér. 2, 81, 83; — sels, 82.
- BROMANILINE.** Action de l'acide azoteux sur la bromaniline  $\beta$ , 1, 31. — Form., propr., 1, 473, 474; 2, 389, 559. — Dér. nitrés, 1, 31. — Transf. en acide parabromobenzoïque, 552. — Décompos. singulière de la parabromaniline, 557.
- BROMANISOL.** Form., 1, 119. — Propr., 120.
- BROMOBENZINE.** Combin. avec chloral, 1, 359.
- BROMOBENZOÏQUE** (Acide). Prépar. de l'acide *ortho*, 2, 90. — Prop. Sels, Isomères, 91. — Formation de l'acide *para* par la bromaniline, 2, 552.
- BROMOCRÉSYLSULFUREUX** (Acide), 1, 77. Sels. — Chlorure. Amide, 77, 78; 2, 83. — Sels *ortho*, 83. — Dér. dinitrodiazoïque, 84.
- BROMOCYANOBUTYRIQUE** (Acide), 1, 456.
- BROMODINITROPHÉNOLS**, 1, 32.
- BROMONITRANILINES** de div. origines, 1, 31.
- BROMONITRÉTHANE.** Prépar., propr., 1, 21.
- BROMONITROBENZINE.** Réduction, 1, 31. — Propr. et dér. de la modif. *para*, 1, 472; — *ortho*, 474. — Réd. de la modif. *para*, 2, 301. — Form. et propr., 559.
- BROMONITROPHÉNYLÈNE - DISULFUREUX** (Acide), 2, 397.
- BROMONITROPANE.** Prépar., propr., 1, 21.
- BROMOPHÉNOL.** Prépar. par bromaniline, 1, 473. — Form. et propr. de la modif. *ortho*, 2, 558. — Action de KHO, 559.
- BROMOPHÉNYLOXAMATE D'ÉTHYLE**, 2, 305.
- BROMOPHÉNYLSULFACÉTIQUE** (Acide), 1, 444.
- BROMOPHÉNYLSULFUREUX** (Acide). Prop. et dér., 1, 464. — Modif.  $\gamma$ , 2, 389. — Sels de Ba, Am, Ca, Pb, 390. — Chlorure, amide, 390. — Dér. nitré, 390. — Non existence d'un 4<sup>e</sup> isomère, 558.
- BROMOPYROGALLOL** et **BROMOPYROCATÉCHINE.** Action du brome, 2, 309.
- BROMOSUCCINIQUE** (Acide). Prod. secondaires de sa prépar., 2, 546.
- BROMOTOLUÈNE** (*méta*). Action du sodium, 1, 179. — Dér. sulfo, 377.
- BROMOTOLUIDE** (*para*). Dérivés, 2, 452.
- BROMOXYBUTYRIQUE** (Acide), 2, 453.
- BOMURE D'ACÉNAPHTYLÈNE**, 1, 327.
- **D'ACÉTYLÈNE** (per). Action du chlore, 1, 4. — Dér. bromé, 173. — Identité de ses dér. bromés avec ceux de l'hydrure d'éthyle, 257.
- **D'ACROLÉINE** (di). Polymérisation, 1, 307.
- **D'ALLYLE.** Action de l'azotite d'argent, 1, 306.
- **D'AMYLÈNE** de div. origines, 2, 547.
- **D'AMYLIDÈNE.** Form., dér. et propr., 2, 381.
- **DE CROTONYLÈNE** (tétra), 2, 2.
- **DE DIBROMORÉTÈNE** (tétra), 2, 58.
- **D'ÉTHYLÈNE.** Action des acétines du glycol en présence de l'alcool, 1, 8.
- **PERCHLORÉ.** Form., propr., 1, 5.
- Identité avec le chlorure chlorobromé, 2, 114.
- **D'ISOBUTYLE.** Transf. en bromure butylique tertiaire, 1, 301.
- BRONZE.** Applic. et avantages du bronze phosphoré, 2, 95. — Compos. des bronzes du Japon, 2, 234.
- BRUCINE.** Conversion en strychnine, 2, 220.
- BUTYLAMINE** secondaire 1, 507.

**BUTYLÈNE.** Isomères produits par l'action de  $ZnCl_2$  sur l'alcool butylique de ferment., 2, 122.

**BUTYLE-PSEUDONITROL.** Form., propr., 1, 552.

**BUTYLIQUE** (Alcool). Synthèse d'un alcool secondaire, 1, 180. — Dér. de l'alcool secondaire, 506. — Oxydation de l'alcool iso, 507. — Action de  $ZnCl_2$ , 2, 97, 120.

**BUTYRIQUE** (Aldéhyde). Crotonylène qui en dérive, 2, 382.

## C

**CACHOUTANNIQUE** (Acide). Prépar., prop., 1, 133.

**CADMIUM** cristallisé, 2, 70.

**CAMPHÈNE.** Prépar. et prop. des camphènes, 2, 8. — Camphre actif, 8; — inactif  $\alpha$ , 11, — inactif  $\beta$ , 12 — Form. par camphène des laurénées, 17; — transf. inverse, 19, 64. — Synth. d'un terpène ou carbure camphénique, 284.

**CAMPBRE.** Form., 1, 152. — Action des acides, 256. — Transf. en camphène, 2, 17. — Form. par camphène (*Riban*), 19; (*Berthelot*), 64. — Prod. d'oxydation, 2, 315. Camphre nouveau, 2, 361.

— **MONOBROMÉ.** Action de quelques alcools sodés, 1, 230. — Prépar., prop., 1, 253. — F. crist., 254.

— **DIBROMÉ.** Prépar., prop., 1, 254. — F. crist., 255.

**CAOUTCHINE**, 2, 109.

**CAOUTCHOUC.** Distill. sèche, 2, 108.

**CARBACÉTOXYLIQUE** (Acide). Form., 1, 505.

**CARBANILIDE.** Form. par acide dibenzhydroxoinique, 2, 186.

**CARBODIPHÉNYLIMIDE.** Action de  $H_2S$ , 1, 509; — de  $CS_2$ , 510.

**CARBONATES** ALCALINS (K, Am, Na) (bi). Solubilité et dissociation, 1, 461.

— **ALCOOLIQUE.** Prépar. 2, 296.

— **D'AMMONIUM** (bi). Solubilité et dissociation, 1, 461.

— **DE CALCIUM** hydraté, 1, 100.

— **DE DICYANODIAMIDE** et bicarbonate, 2, 71.

— **DE MAGNÉSIUM.** Solubilité dans les borates alcalins, 2, 285.

— **DE POTASSIUM.** Prépar. pur, 1, 102.

— Solubilité du bicarbonate, 1, 461.

— **DE SODIUM.** Prépar., pur 1, 102. — Solubilité du bicarbonate, 461.

**CARBONE** de la fonte blanche, 1, 387.

**CARBONIQUE** (Acide). Rôle dans la coagulation du sang, 1, 426, 482; 2, 483, 517.

Dosage dans les carbonates, 2, 284. — Absorption par les sol. salines, 453.

**CARBONYLES.** Nouvelle classe de combin. organ. (*Berthelot*), 1, 146.

**CARBURES** de fer et de manganèse. Etude calorimétrique, 2, 234.

Limite de carburation du fer, 2, 231.

— **D'HYDROGÈNE.** Voy. **HYDROCARBURES.**

**CATÉCHIQUE** (Acide). Prépar., 1, 132; — propr., 133.

**CÉDRIRÈTE.** Sa nature, 2, 212.

**CENDRES** de pyrites. Compos., 1, 518.

**CÉRIUM.** Alliage avec Zn, 1, 194. — Chlorotungstate, 194. — Prépar. du chlorure, 176.

**CÉRULIGNONE.** Priorité, 2, 212. — Action de  $SO_4H_2$ , 217.

**CERVEAU.** Constit. chim., 1, 423. — Compos., 425.

**CÉSIUM.** Réactions et chlorures doubles, 2, 133.

**CHAUFFAGE.** Becs en verre, 1, 341.

**CHLORACÉTANILIDE.** Dérivés, 2, 452.

**CHLORACÉTATE** DE GUANIDINE et sa distill., 1, 547.

**CHLORAL.** Rech. de *Wallach*, 1, 310.

— Combin. avec chloro- et bromobenzine, 359. — Action sur le toluène, 365; — sur le thymol, 367.

— Combin. avec phénol, 370. — Action du brome, 505. — Combin. avec alcool allylique, 506.

Acétal pentachloré dans les prod. second., 1, 433. — Corps produit dans l'urine après ingestion du chloral, 486.

— **CROTONIQUE.** Combin. avec benzine, 2, 37.

**CHLORALDÉHYDE.** Combin. avec carbures aromatiques, 2, 34; — avec benzine, 34; — avec toluène, 35; — avec éthylbenzène, 36; — avec xylène, 36; — avec mésitylène, 37; — avec naphthaline, 37; — avec chlorobenzine, 37.

**CHLORANILINES.** Dér. des chloronitrobenzines, 2, 77.

**CHLORE.** Dos. dans l'urine, 2, 228. — Constit. de son hydrate, 2, 362. — Sur l'acide hypochlorique et sur l'euchlorine, 464.

**CHLOREUX** (Acide). Action de  $POCl_3$ , 1, 544; — de  $PCl_5$ , 545.

**CHLORHYDRATES** de térébenthènes, etc. Isomérisie, 1, 98; 2, 13. — Diagnose de ces chlorhydrates, 16. — Chlorhydrate de camphène 10.

**CHLORHYDRINIMIDE.** Distill., 2, 477.

- CHLOROBENZINE. Combin. avec choral, 1, 359; — avec chloraldéhyde, 2, 37.
- CHLOROBROMANILINE. Form. probable, 2, 302.
- CHLOROBUTYLE-BENZINE 1, 323.
- CHLOROCITRAMALIQUE (Acide). Dér. non chlorés, 1, 73. — Décompos. par l'eau, 75.
- CHLORODIBROMONITROMÉTHANE, 2, 379.
- CHLORODINITROPHÉNOLS, 1, 32.
- CHLOROFORME. Action du couple Zn-Cu, 2, 474.
- CHLORONITRANILINE (méta) et ses transformations, 2, 452. — Form. et propr., 556.
- CHLORONITROBENZINE. Transform. des divers isomères en chloranilines, chlorophénols et dichlorobenzines, 2, 77. — Série *para*, 77; série *ortho*, 77; série *méta*, 79.
- CHLORONITROMÉTHANE. Form., propr., 2, 378.
- CHLOROPHÉNOL. Modific. *méta*, 1, 112. — Ses dérivés monosulfureux, 113. — Modific. dér. des chloronitrobenzines isom., 2, 77. — Form. probable de la modific. *méta*, 560.
- CHLOROPHÉNOLSULFUREUX (Acide). Form. des isomères *méta*, 1, 113. — Acide  $\gamma$  et sels, 113. — Acide  $\delta$  et sels, 115.
- CHLOROPHYLLE. Dédoubl. par HCl, 1, 133.
- CHLOROPROPIONIQUE (Acide). Action de CyK sur l'acide  $\beta$ , 2, 195.
- CHLOROSULFOCARBANILIDE (*para*), 2, 40.
- CHLOROXYLOMÉTHYLENE. Prépar., propr., 2, 136. — Combin., 136.
- CHLOROXYCARBONATE D'ÉTHYLE. Action sur sulfocysate ammonique, 1, 108.
- CHLOROXYLIDINE dér. du paraxylène crist., 2, 314. — Sels, 315.
- CHLORURES D'ACÉTYLE. Action sur l'uréthane et l'oxaméthane, 2, 200. — D'ACIDES. Action sur les amides, 2, 200. — D'AMMONIUM. Constit., 2, 171. — Action de l'alcool méthylique, 2, 375. — D'ANISYLE. Prépar., 2, 188. — D'ANTIMOINE  $SbCl_5$ . Action de l'iode, 2, 69. — Solidification, 365. — D'ARSENIC. Action de l'iode, 2, 69. — D'AZOTE. Décompos., 2, 448. — DE BENZOYLE. Action de CySK, 1, — sur l'uréthane, 2, 200. — DE BENZYLE. Action du séléniure de sodium, 1, 565. — DE CALCIUM basique, 2, 175.
- CHLORURE DE CÉRIUM anhydre. Prépar., 1, 176.
- DE CÉSIUM. Chlorures doubles, 2, 133.
- DE CHAUX. Action des acides. Constit., 2, 419, 423.
- D'ÉTHYLENE CHLOROBROMÉ. Identité avec bromure perchloré, 2, 114.
- ÉTHYLENE-DISULFUREUX (Acide), 1, 504. — Action de  $PCl_5$ , 504.
- ÉTHYLSULFURIQUE (Acide). Son isomère, le chlorure de thionyle-oxéthyle, 308.
- DE GLUCINIUM. Combin. avec éther. Chlorure basique, 2, 358.
- D'IODE  $ICl_3$ . Prépar. Action de la chaleur, 2, 364. Chlorure supér., 364. — Oxytrichlorure, 365. — Dens. vap., 365.
- D'ISOCYANOPHÉNYLE. Prépar., 1, 466. — Propr., réactions, 467.
- MERCURIQUE. Action de l'iode, 2, 68; — du brome, 69.
- DE PENTAMÉTHYLÉTHOL, 2, 528.
- DE PHOSPHORE  $PCl_3$ . Vol. moléc., 2, 462.
- DE PICRYLE. Action sur les nitrannilines, 1, 471. — Combin. avec hydrocarbures, 2, 402.
- DE PROPARGYLE. Form., propr., 2, 379.
- DE RUBIDIUM doubles, 2, 133.
- DE SODIUM. Hydrate, 2, 360.
- DE THIONYLOXÉTHYLE, 1, 308.
- DE TITANE. Action de l'éther, 2, 368.
- DE TRIMÉTHYLACÉTYLE. Prépar., propr., 1, 28.
- D'URANE  $UCl_4$ , 1, 270.
- CHOLINE. Action sur les mat. albuminoïdes, 2, 227.
- CHROME. Réactions, 2, 367.
- CHRYSEANE. Dér. sulfuré de CyH, 1, 19. — Prop. prépar., 19; — réactions, 20. — Form. pyrogénée, 567.
- CHRYSENE. Fluorescence 2, 315.
- CHRYSÉNINE, 1, 121.
- CHRYSINE ET TECTOCHRYSINE, 1, 79. Action des alcalis, 80. — Const. 81.
- CIMENT pour marbre et albâtre, 1, 134.
- CINABRE, Analyse, 2, 283.
- CINNAMIQUE (Acide). Remarques sur sa synthèse, 1, 338.
- (Aldéhyde). Combin. avec uréthane, 1, 272.
- CITRACONIQUE (Acide). Transform. en acide crotonique, 2, 199. — Ac. oxycitraconique, 1, 74.
- CITRAMALIQUE (Acide) dér. de l'acide chloré, 1, 73.
- CITRATARTRIQUE (Acide). Form., 1, 73.

- CITRATE D'ÉTHYLE.** Action de l'amalgame, 2, 361.
- CITRIQUE (Acide).** Constit. et celle de ses dér., 1, 347.
- COBALT.** Dosage dans le nickel, 2, 281.
- CODÉINE.** Polymère et dér. de substit. acides, 2, 219.
- COKE.** Quantités fournies par le papier, etc., 1, 301.
- COLLIDINE.** Form. par aldol-ammoniaque, 2, 100.
- COLORANTES (mat).** Mat. bleues dér. des monamines secondaires et tertiaires, 1, 3. — Mat. analogue au rouge Magdala, 186. — Mat. color. dérivées du cyanogène, 1, 231; 2, 264. — Mat. produites par l'action de l'acide azoteux sur les combin. aromatiques oxygénées, 1, 284 (phénol, 284; orcine, 285; thymol, 285. — Xylindéine ou mat. du bois mort, 328. — Eosine, 382, 383. Absorption par les mat. siliceuses, 1, 136. — Combin. avec les sels métalliques, 136. Voy. BILE, BLEU, FUCHSINE, GARANCE, INDIGO, NOIR, SANG, URINE.
- COMBINAISONS MOLÉCULAIRES** de l'oxyde de méthyle avec HCl, 1, 529; 2, 160, 241.
- CONIFÉRINE.** Oxydation, 2, 567.
- COUMARINE PROPIONIQUE** et dér., 1, 280.
- CRAYON à copier,** 1, 518.
- CRÉATINE.** Substit. de Hg à H, 1, 395.
- CRÉSYLDIPHÉNYLE-MÉTHANE.** Synth., 1, 374. Oxyd. 375.
- CRÉSYLHYDRAZINE.** Prépar., 2, 566. — Chlorhydrate, dér. benzoylique, 566.
- CRÉSYLOL.** Orthocrésylole et dér., 1, 120.
- CRÉSYLOLSULFUREUX (Acide).** Acide *para-méta*, 1, 76. — Sels, 77. — Réactions, 77.
- CRÉSYLPHÉNYLACÉTONE.** Dér. nitrés, 1, 131. — Oxydation, 131.
- CRÉSYLSULFURÉE (méta),** 2, 553.
- CRÉSYLSULFUREUX (Acide).** Acide *méta* dér. de l'acide paramidocrésyle-métasulfureux, 1, 76. — Chlorure, 76. — Dér. parabromé, 77. — Dér. diazoïque nitré, 78.
- CRÉSYLTRICHLORÉTHANE - PHÉNYLCARBOXYLIQUE (Acide).** 1, 366.
- CRISTALLOGRAPHIE.** Inégale solubilité des faces d'un cristal, et relation entre cette propr. et certains principes génér. des sciences physiques, 1, 491. — Observ. de M. Lecoq de Boisbaudran. Théorie de la cristallisation, 542. — Dissociation sur les faces du clivage, 2, 460.
- CRISTAUX DES CHAMBRES** de plomb. Constit., 1, 101.
- CROTONIQUE (Acide).** dér. de l'acide citraconique, 2, 199; — de l'acide mésaconique, 476.
- CUIVRE.** Dosage électrolytique, 1, 182, 340. — volumétr. 184. — Poids, atom. 456; 2, 571. — Faits relatifs à la métallurgie, 570. — Compos. du cuivre rosette, 570. — Propr. de Cu pur, 571. — Influence des éléments étrangers sur ses propr., 572.
- CUMINOLURÉTHANE,** 1, 273.
- CYANAMIDE.** Combin. avec taurine, 1, 535. — Action de l'oxalate d'éthyle, 549; — de l'anhydride succinique, 550; — de HCl, 550. — Form. par sulfurée, 550. — Transform. inverse 2, 134. — Dér. métalliques, 273. — Rech. de Drechsel, 2, 467. — Form. et décompos., 467. — Prépar. 468. — Action de la chaleur, 468. — Dér. métalliques (Na, N, Ba), 469. — Chlorhydrate, 469. Bromhydrate; azotate, 470. — Action de H naissant, 470; — de l'acide azoteux, 470; — de l'acétamide, 471. — Action de l'eau sur la sodium-cyanamide, 471; — action de l'éther chloracétique, 471. — Action du chlorure d'acétyle, 473.
- CYANATE D'ÉTHYLE.** Action des acides sur sa combin. avec la succinimide, 1, 451. — DE TOLUYLÈNE, 2, 397.
- CYANHYDRIQUE (Acide).** Dér. sulfuré, 1, 19. — Rech. toxicologique, 1, 451.
- CYANOGENE.** Mat. color. dérivées, 1, 231. — Combin. avec les éléments de l'eau, 452.
- CYANOXYCARBONATE DE MÉTHYLE, DE BUTYLE,** 1, 105.
- CYANOXYCARBONIQUES (Combin.)** Ether. Amide, 1, 105. — Combin. polymérisées, 106.
- CYANURE DE MERCURE.** Combin. avec les sulfocyanates, 1, 71. — DE POTASSIUM. Action de H<sub>2</sub>S, 1, 19; — sur les combin. haloïdes organ., 2, 295.
- CYMÈNE.** Mém. de *Fittica* (mention), 1, 84.
- CYNÈNE.** Identité avec cymène, 2, 31.

## D

- DÉHYDROTRIACÉTONAMINE.** Form., 1, 275, 279. — Chloroplatinate, 277.
- DENSIMÈTRE Pâquets,** 2, 51.
- DENSITÉ.** Transform. des densités, 2, 169. — Formule alcoométrique, 2, 520.

- DÉSOXYBENZOÏNE.** Action de la potasse alcoolique, 1, 455; — de la potasse en prés. des autres alcools, 455. Nature des acides produits, 456.
- DEXTRINE** pure du malt, 1, 98. — Prés. dans l'orge germée, 2, 551.
- DIACÉTONAMINE.** Form., prépar., 1, 276. — Propr. 277. — Chlorhydrate, 277, 279. — Chloroplatinate et chloroplatinite, 279. — Oxalates, 279. — Sulfate, picrate, 279. — Action de l'acide azoteux, 279. — de la chaleur sur le chlorhydrate, 2, 178.
- DIACÉTONHYDRAMINE.** Synon. de diacétopamine, 1, 279.
- DIACÉTOPHÉNYLÈNE-DIAMINE**, 1, 471.
- DIALDANE**, 2, 101.
- DIALDOL.** Form., propr., constit., 2, 101.
- DIALURIQUE (Acide).** Sels de K, Am, 2, 455.
- DIAMIDOPHÉNOL.** Form., 2, 457.
- DIAMIDOPHÉNYLÈNE-DISULFUREUX (Acide)** et dér., 2, 397.
- DIAMYL CARBOBENZOÏQUE (Acide)**, 1, 455.
- DIANISHYDROXAMIQUE (Acide).** Prépar., propr., 2, 188.
- DIASTASE.** Ferment diastatique dans la graine de vesce, 2, 95.
- DIAZO-AMIDOBENZOL.** Constit., 2, 184.
- DIAZOBENZOL.** Formule, 2, 44. — Ses amides, 2, 184. — Action des sulfites, 564.
- DIAZOBENZOLDIÉTHYLAMIDE**, 2, 185. — **DIMÉTHYLAMIDE.** Prépar., propr., 2, 184.
- DIAZOCRÉSYL**, 1, 514.
- DIAZOÏQUES (Combin.).** Action de l'eau, 1, 377. — Combin. diazo-amidées, 2, 43.
- DIAZONAPHTYLSULFUREUX (Acide)**, 2, 512.
- DIAZOPARANISOL.** Form., propr., 1, 118. — Sels, 118. — Action de l'eau: hydroquinone, 118.
- DIAZOPHÉNOL.** Form. de l'azotate. Sulfate. Chlorhydrate, 2, 203.
- DIAZOTOLUÈNE.** Action des sulfites, 2, 565.
- DIBENZHYDROXAMATE D'ÉTHYLE.** Prépar., propr., 2, 193. — D'ÉTHYLÈNE, 2, 195. — DE MÉTHYLE, 2, 194.
- DIBENZHYDROXAMIQUE (Acide).** Transf. en diphenylurée, 2, 186. — Décomp. en prés. d'un excès de base, 186. — Distill., 191.
- DIBENZOÏLE-BENZOÏQUES (Acides)  $\alpha$  et  $\beta$ .** Form., 1, 323. — Propr., 324.
- DYBENZYLACÉTONE.** Action de  $\text{I}_\text{H}$ , 2, 81.
- DIBROMACÉTIQUE (Acide).** Prépar., relation avec l'acide glyoxylique, 2, 180.
- DIBROMALDÉHYDE.** Form., réactions, 1, 554.
- DIBROMANILINE.** Propr., 2, 389.
- DIBROMOBENZINES isomériques**, 2, 138.
- DIBROMOBENZOÏQUE (Acide).** Form., sels, 1, 474.
- DIBROMOBUTYRIQUE (Acide).** Acides oxygénés qui en dérivent, 2, 453.
- DIBROMODIPHÉNIQUE (Acide)**, 1, 325.
- DIBROMONITRÉTHANE.** Prépar., 1, 463. — Action de l'hydroxylamine, 1, 305.
- DIBROMONITROBENZINE.** Transform. en acide dibromobenzoïque, 1, 474. — Isomères, 2, 138.
- DIBROMONITROMÉTHANE.** Prépar., propr., 1, 21.
- DIBROMORÉTÈNE**, 2, 57. — Tétrabromure, 58.
- DIBROMOTOLUÈNE.** Prépar. Propr. 2, 317.
- DICHLORALDÉHYDE.** Modific. cristall., 2, 177.
- DICHLORANILINE.** Action de l'ac. azoteux, 1, 265. — Form., propr., 2, 291. — Transf. en dichlorobenzine, 202.
- DICHLORÉTHYLAMINE**, 2, 451.
- DICHLORHYDRINE.** Action de l'aniline, 2, 557.
- DICHLOROBENZINES.** Form. et propr. des isomères, 1, 178. — Modific. dérivées des chloronitrobenzines isomér., 2, 77. — Prépar. et propr. de la modif. *méta*, 2, 201; — ses dér., 300. — Sur les divers isomères et les dér. *méta*, 300.
- DICHLOROBENZOÏQUE (Acide).** Form., propr. de l'acide *ortho* 1, 452. — Form. des acides  $\alpha$  et  $\beta$  par chloration directe, 2, 523, 524; — form. de l'acide *para-méta* par chloration de l'acide monochloré, 523. — Propr. de l'acide  $\beta$ , 524.
- DICHLORODIPHÉNYLÉTHYLÈNE**, 2, 37.
- DICHLORONITRANILINE (para)** et dér., 2, 300.
- DICHLORONITROBENZINE.** Action de  $\text{KHO}$  alcoolique, 2, 200. — Form., propr., 202, 565.
- DICHLORONITROPHÉNOL.** Action de la chaleur, 1, 34.
- DICHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE**, 2, 301.
- DICHLOROPROPIONATE D'ÉTHYLE.** Action de l'oxyde d'argent, 1, 505; — de  $\text{CyK}$ , 2, 195.
- DICHLOROPROPIONIQUE (Acide).** Action de  $\text{CyK}$ , 2, 195.
- DICHLOROXYLÉPIDÈNE**, 2, 452.
- DICHLOROXYLÉPIDIQUE (Acide)**, 2, 452.



- DICRÉSYLACÉTONE. Form., 1, 361, 367.  
 — Propr., 361. — Oxydation,  
 DICRÉSYLÉTHANE. Prépar., propr., 1,  
 366. — Oxyd., 367. — Action de la  
 chaleur, 369.  
 DICRÉSYLÉTHYLENE. Form., 2, 35. —  
 Propr., 36. — Dér. dichloré, 1, 365.  
 DICRÉSYLGUANIDINE, 2, 76.  
 DICRÉSYLMÉTHANE. Form., 1, 360. —  
 Propr., réactions, 361. — Action de la  
 chaleur, 361. — Dér. dichloré, 365.  
 DICRÉSYLTRICHLORÉTHANE. Prépar.,  
 propr., 1, 365. — Dér. dinitré, 366.  
 — Oxyd., 366.  
 DICYANOBENZINE isom., 1, 317.  
 DICYANODIAMIDE. Dér. métalliques, 2,  
 98, 274. — Dér. argentique, 275 ; —  
 mercurique, 277.  
 DICYANODIAMIDINE. Rech. de M. *Bau-*  
*mann*, 2, 70. — Synth., 71. — Carbo-  
 nate, 71. — Base libre, 72. — Oxyd.  
 72. — Transf. en urée, 72.  
 DIÉTHYLAMINE. Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 2, 172.  
 DIÉTHYLANILINE. Dér. sulfo, 1, 414.  
 DIÉTHYLCARBINOL. Synth., 1, 179. —  
 Oxyd. 180. — Transform. en amyl-  
 glycol, 2, 547 ; — en méthylpropyl-  
 carbinol, 548.  
 DIÉTHYLCARBOBENZOÏQUE (Acide), 1,  
 455.  
 DIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE, 2, 40, 403.  
 — Chlorhydrate, 404. Chlorure,  
 oxyde, sulfure, 404. — Iodure tri-  
 éthylrique, 405. — Dér. méthylrique,  
 405.  
 DIÉTHYLSTILBÈNE. Form., propr., 2,  
 36.  
 DIÉTHYLSULFINE-IODACÉTATÉ D'ÉTHYLE,  
 1, 447.  
 DIGESTION. Acidité du suc gastrique,  
 1, 282. — Digestion pancréatique,  
 1, 283 ; 2, 229 ; — form. d'acide as-  
 partique, 1, 283.  
 DIGITALINE. Extract., 1, 88.  
 DIODAZOBENZOÏQUE (Acide), 2, 396.  
 DIODOBENZOÏQUE (Acide). Prépar.,  
 Propr., 2, 395.  
 DIISOBUTYLE-CARBOBENZOÏQUE (Acide),  
 1, 455.  
 DIISOPROPYLACÉTONE. Prépar., propr.,  
 1, 504. — Alcool qui en dérive, 504.  
 DIMÉTHOXALURAMIDE, 2, 458.  
 DIMÉTHOXYLE - PHÉNYLMÉTHANE, 1,  
 369.  
 DIMÉTHYLAMINE. Action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 2,  
 171.  
 DIMÉTHYLANILINE. Action de l'acide  
 azoteux, 1, 82. — Son acide sulfo-  
 conjugué et ses sels, 412.  
 DIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE (Acide). Sels  
 de Ba, Na, 1, 309 ; — de Zn, Ag,  
 Pb, Cu, 310.  
 DIMÉTHYLÉTHYLBENZINE. Form., propr.,  
 2, 73.  
 DIMÉTHYLPARABANIQUE (Acide). Action  
 de  $\text{AzH}_3$ , 2, 458.  
 DIMÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE. Prépar.  
 Propr., combin., 2, 405. — Dér. éthy-  
 lés, 406.  
 DIMÉTHYLSÉLÉNINE. Ses combin., chlo-  
 roplatinate, azotate, chlorure, bro-  
 mure, iodure, 2, 179 ; — cyanure,  
 sulfate, 180.  
 DIMONOBROMOPHÉNYLE-TRICHLOR-  
 ÉTHANE, etc., 1, 360.  
 DINAPHTHYLE-MÉTHANE. Form., 2, 85.  
 — Propr., 86. — Dér. tétranitré et  
 dibromé, 86.  
 DINITROBENZANILIDE. Prépar. et réd.,  
 1, 555 ; 2, 307.  
 DINITROBENZINE. Isomère, 1, 29. —  
 Réduction, 30. — Transform. en résor-  
 cine, 31. — Modific. *ortho*, 2, 33 ;  
 — ses réactions, 34.  
 DINITROBENZOÏQUE (Acide). Form., propr.,  
 1, 475. — Isomères, 476.  
 DINITROCRÉSYLE-PHÉNYLACÉTONE, 1,  
 131. — Isomère, 132.  
 DINITRODIPHÉNYLGUANIDINE, 1, 272.  
 DINITROMÉSYTYLÈNE et sa réd., 1, 414.  
 DINITRONAPHTALINE. Prépar., 2, 450.  
 DINITROPHÉNOLS isomér., 2, 310. —  
 Réduction, 457.  
 DINITROPHÉNYLE. Dér. azoïque, 2, 453.  
 DINITROPHÉNYLE - DISULFUREUX.  
 (Acide) et sels, 2, 396. — Dérivés,  
 396.  
 DINITROPROPANE. Prépar., 2, 30. — Ré-  
 duction, 183.  
 DINITRORESORCINE. Prépar., propr.,  
 combin. 2, 415. — Réduction, 416.  
 DINITROSULFOCARBANILIDE, 1, 272.  
 DIOXYBENZINES. Constit. des trois is-  
 mères, 1, 117. — Modific. corresp.  
 au dinitrophénol fusible à  $114^\circ$ , 117.  
 — Prépar. par bromophénol, 473.  
 — Modes de form., 2, 559.  
 DIOXYBENZOÏQUE (Acide). Constit., 1,  
 316.  
 DIOXYBUTYRIQUE (Acide), 2, 453.  
 DIOXYPHÉNYLÉTHYLENE, 1, 370.  
 DIOXYPHÉNYLÈNE-DISULFUREUX (Acide),  
 2, 397.  
 DIOXYPHÉNYLE-TRICHLORÉTHYLENE, 1,  
 370.  
 DIOXYNAPHTALINE  $\alpha$  dérivée de l'a-  
 cide  $\alpha$  nitronaphtyle-sulfureux, 2, 513 ;  
 — dér. de l'acide naphthionique,  
 515.  
 DIOXYRÉTISTÈNE. Form., 2, 60. —  
 Propr., 61. — Dér. bromés, 62. —  
 Action de la baryte, 62 ; — des  
 corps réducteurs, 63 ; — de la  
 poudre de zinc, 63.

- DIPHÉNATE D'ÉTHYLE, 1, 325.  
 DIPHÉNYLAMIDO-HYDRINE, 2, 558.  
 DIPHÉNYLAMINE. Dér. éthylique, etc., 1, 2. — Mat. bleues dérivées, 3. — Produits secondaires de la prépar. du bleu, 2, 99. — Dér. nitrés obtenus par l'action du chlorure de picryle sur les nitrilines, 1, 470.  
 DIPHÉNYLCHLOROMÉTHANE, 1, 323.  
 DIPHÉNYLCYANAMIDE. Form., 1, 35. — Polydiphénylcyanamides, 37.  
 DIPHÉNYLE. Action du méthylal, 1, 363. — Points d'ébull. comparés de ses combin. et de celles du diphenylène, 2, 81. — Prés. dans le goudron de houille, 311.  
 DIPHÉNYLE-DIMÉTHYLÉTHANE, 1, 322.  
 DIPHÉNYLÈNE-ACÉTONE. Action de  $\text{IH}$ , 2, 80.  
 DIPHÉNYLÉTHANE, 1, 365.  
 DIPHÉNYLÉTHYLE. Form., propr., 2, 34. — Dér., 35. — Dér. dichloré, 37.  
 DIPHÉNYLGUANIDINES. Isomères, 1, 80. — Azotale, 81. — Action de  $\text{CS}_2$ , 82. — Form., 82. Voy. MÉLANILINE. — Action du chlorure de benzoyle, 2, 374.  
 DIPHÉNYLMÉTHANE. Form., 2, 80. — Action de la chaleur, 85.  
 DIPHÉNYL-PHÉNYLACÉTONE, 1, 364.  
 DIPHÉNYL-PHÉNYL-MÉTHANE. Form., 1, 363. — Propr., 364. — Oxyd., 364.  
 DIPHÉNYL-PHÉNYLÈNE-MÉTHANE, 1, 374.  
 DIPHÉNYLTOLUYLÈNE-SULFOCARBAMIDE, 2, 399.  
 DIPHÉNYLTRICHLOROQUARTÈNE, 2, 37. — Dér., 38.  
 DIPHÉNYLURÉE et DIPHÉNYLSULFURÉE. Voy. CARBANILIDE et SULFOCARBANILIDE.  
 DIPHOSPHÉNYLIQUE (Acide), 1, 317.  
 DIPHOSPHOBENZIDE. Prépar., propr., 2, 406.  
 DIPICRYLAMINE. Form., propr., 1, 567.  
 DISÉLÈNE-MÉTHOLIQUE (Acide), 1, 503.  
 DISSOCIATION DE  $\text{H}_2\text{S}$ , 1, 301; — des sels ammoniacaux en sol. aqueuse, 1, 458; — des bicarbonates alcalins (de K, Na, Am), 461; — de la combinaison d'oxyde de méthyle et  $\text{HCl}$ , 1, 529; 2, 241.  
 DISSOLUTION (Théorie de la), 1, 542.  
 DISTILLATION. Appareil pour fractionnement, 1, 180.  
 DISULFÉTHOLIQUE (Acide). Action de  $\text{PCl}_5$ , 1, 504.  
 DITAÏNE, 2, 226.  
 DITHYMOL, 1, 265.  
 DITHYMYLÉTHANE. Form., propr., 1, 368. — Oxyd., 368.  
 DITYMYLE-TRICHLORÉTHANE, 1, 368. — Action du zinc, 368.  
 DRACYLIQUE (Acide). Form., 1, 197, 198.  
 E  
 EAU. Décompos. par le fer, 2, 369.  
 EAUX. Dos. volumétr. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 2, 280. — Dos. de  $\text{AzO}_3\text{H}$ , 283.  
 — DE MER. Glace de l'eau de mer, 1, 500.  
 — DE-VIE DE GRAINS. Fabric., 1, 456, 2, 452.  
 EOSINE. Nature et caract., 1, 382, 383.  
 EPICHLORHYDRINE. Transform. en glycide, 1, 160, 194.  
 ÉQUILIBRE chimique entre les gaz, 1, 433. — Partage d'un acide entre plusieurs bases, 2, 102.  
 ERYTHRITE. Action de la glycérine, 2, 437.  
 ERYTHROPYROCATECHINE, 2, 310.  
 ERYTHROXYANTHRAQUINONE, 1, 86.  
 ESPRIT DE BOIS. Principes qu'il renferme, 2, 30, 31. — Dosage de l'alcool méthylique, 32. — Prés. de l'alcool ordinaire, 2, 424, 457.  
 ESSENCE D'EUCALYPTUS GLOBULOSUS. Constit., 2, 33.  
 — DE JABORANDI, 2, 497; — ses chlorhydrates, 501.  
 — DE LEPIDUM SATIVUM, 1, 555.  
 — DE MOUTARDE. Voy. ISOSULFOCYANATES.  
 — DE SEMEN-CONTRA. Constit., 2, 31.  
 ETAIN. Sépar. de Sb et As, 2, 282.  
 ETAMAGE. Essai des étam. plombifères, 1, 347, 385. — Action des liquides alimentaires sur ces étamages, 535.  
 ETHERS. Action de  $\text{IH}$  sur les éthers simples, 2, 482.  
 ETHYLAMINE. Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 1, 510. — Dér. dichloré, 2, 451.  
 ETHYLAMYLE-PINACOLINE, 2, 360.  
 ETHYLATE D'ÉTHYLIDÈNE. Form., supposée, 2, 374.  
 ETHYLANILINE. Dér. sulfoconjugués, 1, 413.  
 ETHYLANISHYDROXAMIQUE (Acide), 2, 194.  
 ETHYLBENZHYDROXAMIQUE (Acide), 2, 193.  
 ETHYLBENZINE. Combin. avec chloral-déhyde, 2, 36.  
 ETHYLBUTYL-PINACOLINE, 2, 360.  
 ETHYLDICRÉSYLAMINE. Prépar., 2, 120. — Propr., 121.  
 ETHYLDIPHÉNYLAMINE. Prépar., propr., 1, 3.  
 ÉTHYLÈNE. Action de l'iode, 1, 308. — PERCHLORÉ. Identité de son bro-

- mure avec le chlorure chlorobromé, 2, 114. — Prépar. et point d'ébull., 1, 344.
- ETHYLÈNE-DINAPHTHYLDIAMINE, 2, 204.
- ETHYLÈNE-DISULFUREUX. Voy. DISULFÉTHOLIQUE.
- ETHYLHYPOSULFUREUX (Acide). Form., 1, 260.
- ETHYLIDÉNIQUES (Combin.). Form., 1, 308.
- ETHYLMÉTHYLE-PINACOLINE, 2, 361.
- ETHYLNITROLIQUE (Acide). Form. 1, 305. — Réd. 2, 183.
- ETHYLPHÉNOL. Action de  $P_2O_5$ , 1, 568. — Isomères, 564.
- ETHYLPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Fusion avec  $KHO$ , 1, 564.
- ETHYLPHLORÉTIQUE (Acide). Prépar., 2, 308. — Propr., oxyd., 309.
- ETHYLPHOSPHÉNYLIQUE (Acide), 1, 318.
- ETHYLPROPYLACÉTONE. Prépar., propr., réduction, 2, 99.
- ETHYLSUCCINURIQUE (Acide), 1, 451.
- ETHYLSULFACÉTIQUE (Acide). Prépar., 1, 444. — Sels de K, Ag, 444; — de Ba, Ca, Pb, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Cu, 445. — Ether. Amide, 445. — Oxydation, 446. — Action de l'iodeure d'éthyle, 447.
- ETHYLSULFURIQUE (Acide). Prépar. et celle de ses sels, 2, 295.
- ETHYLTOLUÈNE. Form., 1, 179. — Synth. de la modif. *méta*. Ses dér. sulfo, 2, 203. — Modif. *para*, 214. — Dér. dinitré, 214; — dér. trinitré, 215.
- EUCHLORINE. Sa nature, 2, 464.
- EXPLOSIFS (Composés). Leur décompos. comparée aux phénom. de sursaturation, 2, 439. — Décompos. du chlorure et de l'iodeure d'azote, 447.
- F**
- FER. Passivité, 1, 16, 17. — Absorption des gaz par les fils de fer pendant la tréfilerie, 184. — Infl. de l'hydrogène occlus sur ses propr., 337. — Fer hydrogéné, 2, 129. — Changem. que subissent le fer et l'acier sous l'influence des acides et de l'hydrogène, 238. — Action du froid, 2, 140. — Limite de carburation, 231. — Affinité pour l'hydrogène, 370. Sépar. de Ti, 1, 289. Dosage dans les minerais argileux, 2, 284. Fabric. du fer et de l'acier puddlé au four rotatoire Pernot, 1, 428. Voy. ACIER, FONTE. — (minerais). Gisem. de sphérosidérile, 1, 301. — Minéral de Gytomir, 301.
- FERMENTATIONS. Action des milieux privés d'oxygène sur le ferment alcoolique, 1, 284. — Ferment diastatique de la graine de vesce, 2, 95. — Form. d'acide paralactique, 2, 137.
- FERRICYANURES. Propr. oxydantes, 2, 265. — D'ANILINE. Prépar., 1, 91.
- FERROCYANURES. Rech. de M. *Atterberg*, 2, 355.
- FERROCYANURES D'ANILINE. Emploi pour noir, 1, 90. — Prépar., propr., 91. — D'ANTIMOINE, 2, 357. — DE BISMUTH, 2, 258. — D'ÉTAÏN, 2, 357. — DE MOLYBDÈNE, 2, 355. — DE NIOBIUM, 2, 356. — DE POTASSIUM. Emploi dans l'analyse, 2, 264. — DE TANTALE, 2, 357. — DE TELLURE, 2, 357. — DE TITANE, 2, 357. — DE TUNGSTÈNE, 2, 355. — DE VANADIUM, 2, 356. — D'URANE, 2, 355.
- FIBRES. Voy. TEXTILES (mat.).
- FILTRATION. Emploi des doubles filtres, 2, 281.
- FLAMME. Pouv. éclairant, 2, 463.
- FLUORORATES de Zn, 2, 53; — de Cd, Mn, Co, Ni, Fe, 54; — de Cu, Hg, 55.
- FLUORÈNE. Combin. avec chlorure de picryle, 2, 402.
- FLUORESCÉINE. Prépar., propr., 1, 417. — Dér. dibenzoïque et diacétique, 417. — Action de  $PCl_5$ , 418. — Dér. tétranitré, 418.
- FLUORURE D'ARSENIC, 1, 103.
- FONTE. Carbone de la fonte blanche, 1, 387. — Fabric. des fontes siliceuses et phosphoreuses et leur emploi pour fabric. du fer à grain fin, 427. — Granulation pour le puddlage Danks, 430. — Substit. de la fonte siliceuse au spiegelisen pour l'acier Bessemer, 430. — Purific. par le procédé *Warner*, 2, 139. — Action du froid, 2, 140. — Limite de carburation, 231. — Fontes manganésifères, 233.
- FORMIATES (de Ba, Pb, Ca, Sr, Zn, Cu). Vol. moléc., 2, 460. — DE GUANIDINE. Distill. sèche, 1, 547. — DE MÉTHYLE. Prépar., propr., 2, 176.
- FORMIQUE (Acide). Prépar., 1, 22. — Déplacement de l'ac. acétique, 259. — Form. par alcools polyat. et glycérine, 2, 436. — Acide cristall., 439. — (Aldéhyde). Action du toluène, 1,

360; — du phénol et de l'anisol, 360; — de la naphthaline, 2, 85. — Prépar., 2, 175.

FORMULES DE STRUCTURE dans l'espace, 1, 295, 338.

FORMODIPHÉNYLAMINE. Prépar., propr., 2, 99.

FORMOGUANAMINE. Prépar., propr., 1, 547. — Azotate, chlorhydrate, oxalate, 547. — Constit. 549.

FRAI DE SAUMON. Prés. de la protanaine, guanine, etc., 2, 96.

FROID. Facile production par petits appareils Carré, 1, 341.

FUCHSINE sans arsenic, 1, 41.

FULMINE DE MERCURE. Action de  $AzH_3$ ; de l'aniline, 1, 469, 2, 371.

FUMARIQUE (Acide). Form. par les acides  $\beta$  chloropropionique et glycérique, 2, 186.

FURFUROL. Combin. avec uréthane, 1, 273.

**G**

GALLIUM. Nouv. métal, 2, 370.

GARANCE. Rôle de ses mat. color. en teinture (*Rosenstiehl*), 1, 153, 204.

GAZ. Appareil mesureur, 1, 97. — Absorpt. par les fils de fer, 184. — Equilibre chimique entre les gaz, 433.

— inflammables de l'estomac, 1, 421.

GENTISINE ou GENTIANINE. Purific., compos., 2, 222. — Dér. acétylique, 223.

GENTISIQUE (Acide), 2, 222.

GERMINATION. Procédé pour l'activer, 1, 232.

GLACE de l'eau de mer, 1, 500.

GLUCINIUM. Combin. (*Atterberg*), 2, 358.

GLUCOSIDES. Leur oxydation, 2, 569.

GLUCOVANILLIQUE (Acide), 2, 568.

GLUTAMIQUE (Acide). Form. dans l'action de la baryte sur l'albumine, 1, 385, 433.

GLYCÉRINE. Cristallisation, 1, 434. — F. crist., 463. — Combustibilité, 2, 27. — Point d'ébull., 27. — Action des alcools polyat., 2, 437. — Action de l'oxygène électrolytique, 387. — Dosage dans le vin, 2, 283.

GLYCÉRIQUE (Eliher)  $C_{11}H_{21}O_5$ . Prépar., 1, 310. — Propr., 311.

GLYCIDE. Prépar., propr., 1, 160.

GLYCOCOLIQUE (Acide). Prépar., 1, 282.

GLYCOCOLLE. Caract. chim., 1, 435.

GLYCOCTAMINE. Dér. mercurique et argentique, 2, 278.

GLYCOL. Action de ses acétines sur le

bromure d'éthylène, 1, 8. — Prépar., 110, 111.

GLYCOLATE DE CALCIUM. Compos., 1, 111.

GLYOXAL. Prépar., 2, 457.

GLYOXALINE. Compos., 2, 457.

GLYOXYLIQUE (Acide). Form., 2, 180. — Constit., formule, 181. — Sel de Am, 181.

GOMBO. Emploi pour papier, 1, 185.

GOUDRON DE HÊTRE. Principes contenus, 2, 212.

— DE HOUILLE. Prés. du diphényle, 2, 311.

GRASSES (Mat.). Quantité de corps gras neutre contenue dans les graisses saponifiées, 1, 43. — Sur la décompos. des corps gras neutres, 2, 236. — Sépar. des acides gras des résines, 312.

Voy. ACIDES.

GUANAMINE. Constit., 1, 549.

GUANIDINE. Dérivés, 1, 547. — Distill. de ses sels, 547. — Chloracétate, 547. — Action de l'éther chloroxy-carbonique, 548. — Action de l'urée, 2, 71; — des anhydrides d'acides, 295, 373.

GUANIDINO-DICARBONATE D'ÉTHYLE, 1, 548. — Action de  $AzH_3$ , 548.

GUANINE. Extract. du frai de saumon, 2, 94.

GUANOLINE. Form., propr., 1, 548.

GYRATOIRE (Mouvement) de certains sels à la surface de l'eau, 2, 270.

**H**

HALOGÈNES. Affinité relative pour les métaux, 2, 68. — Déplacement mutuel, 2, 456.

HÉMATINE. Transform. dans les mat. color. de l'urine, 1, 283.

HÉMI-PROTÉINE. Prod. du dédoublem. de l'albumine, 1, 165. — Action de la baryte, 224.

HÉMOGLOBINE. Infl. des alcaloïdes sur ses propr., 1, 517.

HEPTYLÈNE nouveau, dérivé du pentaméthyléthol, 2, 528.

HEPTYLIDÈNE, 2, 382.

HEPTYLIQUE (Alcool). Alcool nouveau, 1, 179. — Son isomère le pentaméthyléthol, 1, 265. — Sur le pentaméthyléthol, 2, 526.

HEXYLAMINE. Prépar., propr., 2, 136.

HEXYLIQUE (Alcool). Dérivés de l'alcool secondaire, 2, 135.

HOUILLE. Action de l'oxygène à 120°, 2, 458, 523.

- HUILE DE HOUILLE.** Constit. des huiles légères, 1, 29.
- HYDANTOÏNE.** Form., 2, 378.
- HYDRACRYLIQUE (Acide).** Action de la chaleur sur ses sels, 2, 196.
- HYDRAZINIQUES (Combin).** 2, 564.
- HYDRAZOBENZOÏQUE (Acide).** Isomère dér. de l'acide nitrobenzoïque, 2, 42. — Sel de Ag. Chlorhydrate, 42. — Action de HCl, 42. — Acide *ortho*, 43.
- HYDROBENZOÏNE.** Rech. sur les composés de cette série, 2, 206. — Isohydrobenzoïne, 207. — Caractères comparés des dér. des deux isomères, 208. — Dibromures, diacétates, monoacétates, dibenzoates, 208.
- HYDROCARBURES.** Leur oxydation ménagée, 1, 197. — Combin. des carbures aromatiques avec la chloraldéhyde, 2, 34. — Propr. phys. des homologues de la benzine, 2, 317. — Carbone  $C_7H_{12}$  dér. de l'isobutylène, 380. — Combin. acétyléniques dér. des aldéhydes, 381; — des acétones, 383. — Carbures de la distill. des acides gras, par vapeurs d'eau, 387. — Combin. avec les dér. de l'acide picrique, 401. — Ordre d'addition de H aux carbures non saturés, 546.
- HYDROCÉRULIGNONE.** Prépar., 2, 217.
- HYDROGÈNE.** Action sur les sels d'argent, 1, 264. — Infl. de son occlusion sur les propr. du fer, 1, 337; 2, 238. — Dissol. dans les métaux, 2, 369.
- SULFURÉ. Dissociation, 1, 301.
- HYDROMALONYLURÉE bibromée,** 2, 348.
- HYDROQUINONE.** Action de l'acide phthalique, 1, 87. — Form. par nitrophénol fusible à 114°, 118.
- HYDROXYCAPRYLIQUE (Acide).** Amide et nitrile, 1, 311.
- HYDROXYLAMINE.** Action du dibromonitréthane, 1, 305. — Form. par nitréthane, 2, 182. — Action de l'hydrogène, 182. — Form. par réduct. des dér. polynitrés de la série grasse, 182. — Constit. et celle de ses dér. amidés, 187. — Distill. des acides dihydroxamiques, 190. — Leurs éthers, 193.
- HYDRURE D'AMYLÈNE.** Oxydation, 1, 197.
- D'ÉTHYLE. Identité de ses dér. bromés avec ceux du perbromure d'acétylène, 1, 257.
- DE RÉTÈNE, 2, 57.
- HYPOCHLORIQUE (Acide).** Propr., 2, 464.
- HYPOPHOSPHOREUX (Acide).** Cristall. Fusion, 1, 14. — Chal. de form., 14. — Prépar. à l'état cristall., 15.
- HYPOSULFUREUX (Acide).** Dér. organiques, 1, 267. — Constit., 268.
- I**
- INDIGO.** Combin. métall., 1, 136. — Mat. color. de ce groupe dans l'urine, 1, 420; 2, 229.
- INDOL et dér.** Transform. dans l'organisme, 2, 229.
- IODANILINE.** Prépar., Propr., 2, 389.
- IODE.** Action sur HgO, 2, 132. — Dosage dans  $CuI_2$ , 285. — Son oxydation dans la flamme, 363.
- IODÉS (Dérivés).** Form., 1, 318.
- IODÉTHYLENE D'ÉTHYLIDÈNE,** 1, 309.
- IODIQUE (Acide).** Form., 2, 363. — Sa réaction avec  $SO_2$ , 363.
- IODHYDRIQUE (Acide).** Prépar., 1, 545. — Action réductrice à froid, 2, 50. — Action sur les hydrocarbures, 2, 458.
- IODOPEROXYBENZOÏQUES (Acides).** Form. propr., 1, 319. — Dér. nitré, 320.
- IODOSALICYLIQUES (Acides).** Form., 1, 319. — Acide nitro-iodé, 319.
- IODOXYBENZOÏQUE (Acide).** Form. 1, 319. — Dér. nitré, 320.
- IODURE D'ARGENT.** Action de la chaleur, 2, 175.
- D'AZOTE. Sa décompos., 2, 447.
- CUIVREUX. Dosage de l'iode, 2, 285.
- D'ISOBUTYLE. Action du chlore, 2, 24.
- DE MÉTHYLE. Action de l'alcool, 2, 473.
- DE MÉTHYLENE  $CH_2I_2$ . — Action sur quelques amines, 1, 510.
- DE PENTAMÉTHYLÉTHOL, 2, 528.
- DE POTASSIUM. Action de la lumière en présence du sucre, 2, 450.
- DE PROPARGYLE, 2, 380.
- ISATINE.** Transform. dans l'organisme, 1, 420; 2, 229.
- ISOBUTYLIQUE (Alcool).** Oxyd., 1, 507.
- ISOBUTYLÈNE.** Carbone  $C_7H_{12}$  qui en dérive, 2, 380.
- ISOBUTYRAMIDE,** 1, 505.
- ISONONYLAMIDE,** 1, 313.
- ISONONYLIQUE (Acide).** Prépar., propr., 1, 314. — Sels, 314. — Ether, 314. — Constit., 315.
- ISOPHTALIQUE (Acide).** Form. par acide phényldisulfureux, 1, 316.
- ISOPRÈNE.** Constit., 2, 212.
- ISOSULFOCYANATE (Essence de moutarde) de BUTYLE,** 1, 506.
- DE CHLOROPHÉNYLE et dér., 2, 40.
- D'HEXYLE, 2, 135.

**ISOSULFOCYAMATE MÉTACRÉSYLIQUE.** Form. et propr., 2, 553.  
 — **DE PHÉNYLE.** Action du chlore, 1, 446. — Dér. chloré, 2, 40.  
 — **DE TOLUYÈNE,** 2, 399.  
**ISO-URIQUE (Acide).** Oxydation, 1, 549.

## J

**JABORANDI.** Principes constit., 2, 497.

## K

**KERMÈS.** Formation, 2, 365.

## L

**LACTIQUE (Acide).** Form. d'acide par lactique dans la ferment., 2, 137.  
**LAIT.** Analyse. Dosage de l'eau, du beurre, de l'albumine, 1, 342. — Coagulation, etc., 342. — Analyse du lait de vache, 343; — du lait de femme, 344.  
**LAMPE A SULFURE DE CARBONE,** 1, 521, 522.  
**LAUROSTÉARINE.** Constit., 1, 28.  
**LEUCÉINE.** Prod. du dédoublem. de l'albumine, 1, 222.  
**LEUCINE.** Dens., 2, 279. — Constit. des dérivés analogues, mais moins hydrogénés formés par l'albumine, 2, 3.  
**LEUCIQUE (Acide).** Sur le véritable nitrile leucique et sur l'acide corresp., 1, 312.  
**LÉVULINIQUE (Acide).** Form., 1, 507. — Prépar., 508, 2, 388. — Propr., Sels, 1, 508. — Constit., 509.  
**LIQUIDES.** Solubilité mutuelle, 1, 302.  
**LITHIUM.** Action de  $Ag_2O$  sur les dér. halogénés, 1, 301.  
**LIUMIÈRE.** Action sur les sels de vanadium, 2, 368.

## M

**MALIQUE (Acide).** Acide inactif dér. de l'acide dichloropropionique, 2, 195.  
**MALOLACTURILE HEXABROMÉ** et corps qui l'accompagnent, 2, 343.  
**MALONAMIDE,** 1, 464.  
**MALONATE D'ÉTHYLE.** Prépar., propr., 1, 463.  
**MALT.** Fabric., 2, 320.  
**MALYLURÉIQUE (Acide).** 1, 385; 2, 340. — Sel de Ba, 341. — Oxydation, 342. — Dérivés produits par l'action du brome, 342. — Constit., 352. — Prépar., propr. de son amide, 2, 389.  
**MANNITE.** Action de la glycérine, 2, 437.

**MÉLANILINE.** Caract., 1, 81. — Action de  $CS_2$ , 82.

**MÉLIDO-ACÉTIQUE (Acide),** dér. de la cyanamide, 2, 472. — Chlorhydrate, 472. — Azotate, sulfate, 473. — Sel de K, 473.

**MERCAPTANS.** Voy. SULPHYDRATES.

**MERCURE.** Combin. salines complexes, 1, 501. — Affinité relative des halogènes, 2, 68.

**MESACONIQUE (Acide).** Acide crotonique qui en dérive, 2, 476.

**MÉSIDINE.** Form., propr., 1, 415; 2, 210. — Transform. en mat. color., 2, 211.

**MÉSITOL.** Prépar., propr., 2, 210. — Dér. bromé, 211. — Ether méthyllique, 211.

**MÉSITYLÈNE.** Constit., 1, 414. — Dinitromésitylène et dérivés, 414. — Quinone, 2, 209. — Form. par allylène, 209.

**MÉTAL nouveau,** le gallium, 2, 370.

**MÉTAPHOSPHORIQUE.** Voy. TRIMÉTAPHOSPHORIQUE.

**MÉTASANTONINE,** 1, 320.

**MÉTHYLAL.** Voy. FORMIQUE (Aldéhyde).

**MÉTHYLAMYLE-PINACOLINE,** 2, 361.

**MÉTHYLANILINE.** Acide sulfo et dérivés, 1, 413, 562. — Sels, 563. — Dér. diazoïques, 563. — Fabric., 2, 477.

**MÉTHYLANTHRACÈNE.** Form., propr., 1, 362, 367. — Réactions, 367.

**MÉTHYLBENZOYLE.** Action de HCl sec, 1 321. — Réduct. par IH, 2, 80.

**MÉTHYLBUTYRYLE.** Action de  $PCl_3$ , 2, 383.

**MÉTHYLDICRÉSYLAMINE,** 2, 120.

**MÉTHYLDIÉTHYLBENZINE.** Form., propr., 2, 74.

**MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE.** Action de  $AzO_2H$ , 1, 567. — Prépar., propr., 1, 3.

**MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.** Form. du sulfate, 1, 511.

**MÉTHYLÉTHYLACÉTONE.** Condensation par  $SO_4H_2$ , 2, 73.

**MÉTHYLHEXYLCARBINOL,** 1, 312. — Oxydation, 2, 296. — Propr., 296.

**MÉTHYLIQUE (Alcool).** Dosage dans l'esprit de bois, 2, 32. — Rech. et dosage dans l'alcool ordinaire, 2, 321. — Electrolyse, 2, 374. — Action du sel ammoniac, 375.

**MÉTHYLISOPROPYLACÉTONE.** Propr., 1, 504. — Alcool qui en dérive, 505.

**MÉTHYLNITROCRÉSYL,** 1, 514.

**MÉTHYLNITROLIQUE (Acide).** Prépar., 2, 176. — Propr., 177.

MÉTHYLNONYLACÉTONE. Action de  $\text{PCl}_5$ , 2, 283.  
 MÉTHYLPHLORÉTIQUE (Acide). Prépar., 2, 307. — Propr. 308. — Ether, 308. — Oxydation, 309.  
 MÉTHYLPROPIONYLE. Action de  $\text{PCl}_5$ , 2, 383.  
 MÉTHYLPROPYLCARBINOL. Form. par diéthylcarbinol, 2, 548.  
 MOISSURES. Rôle de l'azote dans leur développement, 2, 493.  
 MOLYBDIQUE (Acide). Dos. volumétr., 2, 279.  
 MONAZITE. Prod. artif. 1, 175.  
 MORIN. Distill. sèche. Paramorin, 2, 402.  
 MORINGIQUE (Acide). Identité avec l'acide oléique, 1, 29.  
 MORPHINE. Dér. polyacides, 2, 219.

## N

NAPHTALINE. Dér. nitrosé, 2, 44. — Action du méthylal, 85. — Combin. avec chlorure de picryle, 2, 402; — avec la picramide, 400.  
 NAPHTALIQUE (Acide). Form., 1, 327.  
 NAPHTHIONIQUE (Acide). Oxynaphtol qui en dérive, 2, 515.  
 NAPHTYLAMINE. Dér. sulfoconjugués, 1, 567.  
 NAPHTYLSULFUREUX (Acide). Dér. nitrés isomères, 2, 506. — Action de l'acide azotique, 514.  
 NARCÉINE. Réaction, 1, 88.  
 NATALOÏNE, 1, 130.  
 NEUTRALISATION. Voy. THERMOCHEMIE.  
 NICKEL. Traitement du nickel du commerce, 1, 6, 97. — Dosage du cobalt, 2, 281. — Nickelisation, 2, 473.  
 NIOBATES DE POTASSIUM; DE SODIUM, 2, 53.  
 NIOBIUM. Hydrates niobiques, 2, 52. — Niobates, 53. — Fluoniobates, 53.  
 NITRACÉTOMÉSIDINE, 2, 210.  
 NITRAMIDOPHÉNOL, 1, 472.  
 NITRAMIDOPHÉNYLÈNE - DISULFUREUX (Acide), 2, 396.  
 NITRAMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acide et sels), 2, 390. — Chlorure, amide, 391.  
 NITRANILINE. Action du chlorure de picryle, 1, 470.  
 NITRÉS (Dér.) de la série grasse. Dér. bromés, 1, 20. — Dér. qui donnent les pseudonitrols, 551. — Action des acides sur ces dér. nitrés, 2, 182. — Action du sulfite ammonique sur les dér. nitrés, 541.

NITRÉTHANE. Prépar. du dér. monobromé, 1, 21. — Dér. dibromé, 483. — Const., 2, 28. — Action des acides, 2, 182. — Action de  $\text{HCl}$  étheré, 379.  
 NITROBENZANILIDES isomériques, 1, 558. — Réduction, 2, 213. — Modification. *méta* et son dérivé amidé, 306.  
 NITROBENZINE. Action du chlore, 2, 205. — Action du sulfite ammonique, 541. — Action de  $\text{SbCl}_5$ , 545.  
 NITROBENZOÏQUE (Acide). Action de l'acide nitrosulfurique sur l'acide *ortho*, 1, 475. — Prod., de réduction, 2, 41. — Sur un 4<sup>e</sup> et un 5<sup>e</sup> isomères 561, 562, 563.  
 NITROBENZONAPHTHYLAMIDES. Isomér. et dér. de réduction, 1, 559.  
 NITROBENZONITRANILIDE, 1, 555; 2, 307.  
 NITROBROMOBENZINE, 1, 472, 474.  
 NITROBROMOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Prépar., propr., Sels de Ba, Pb, K, Am, 2, 390. — Chlorure. Réduction, 390. — Acide  $\alpha$ , 394.  
 NITROBUTANE. Form. et réduct. du nitrobutane tertiaire, 1, 22. Prépar., du nitrobutane secondaire, 1, 551; — propr., 552. — Transform. en pseudonitrol, 552.  
 NITROCARBANILIDE, 1, 272.  
 NITROCITRIQUE (Acide), 2, 448.  
 NITROCRÉSYLE-PHÉNYLACÉTONE, 1, 191.  
 NITROCRÉSYLOL. Sels, 1, 513. — Réduction, 513. — Dér. 513.  
 NITRODIAZOCRÉSYLSULFUREUX (Acide), 1, 78. — Sels, 78. — Dér. amidé, 78.  
 NITRODIBROMOBENZINES isomér., 2, 138.  
 NITRODIHODOPHÉNOL, 1, 320.  
 NITRODIHODORÉSORCINE, 2, 320.  
 NITRODIMÉTHYLANILINE. Prépar., 1, 82. — Propr., 83. — Transform. en nitrosophénol, 83.  
 NITROFORME. Réduction, 2, 183.  
 NITROHIPPIRIQUE (Acide). Form. dans l'économie, 2, 93. — Seld d'urée, 93; — de Ba, Ag, 93.  
 NITRO-IODOPAROXYBENZOÏQUE (Acide), 1, 320.  
 NITRO-IODOSALICYLIQUE (Acide). Form., 1, 319. — Propr. 320.  
 NITROIODOXYBENZOÏQUE (Acide), 1, 320.  
 NITROMÉSIDINE, 1, 415; 2, 210.  
 NITROMÉSITYLÈNE. Prépar., propr., 1, 415; 2, 210. — Réduction, 1, 415. — Transform. en mésitol, 2, 210.  
 NITROMÉTHANE. Dér. bromés, 1, 21. — Const., 2, 28. — Action de  $\text{CaOCl}_2$ , 378. — Dér. chloré, 378; dér. chloro-dibromé, 379.

- NITRONAPHTALINE.** Action du sulfite d'ammoniaque, 2, 541.
- NITRONAPHTYLSULFUREUX (Acide).** Etude de ses trois isomères, 2, 506. — Acide  $\alpha$ , 507; — sels de K, Am, Na, 508; — de Ag, Ba, Ca, Pb, Mg, Mn, Cu, Zn, 509. — Ether, chlorure, amide, 510. — Dér. amidé de réduct. 511. — Dér. diazoïque, 512. — Dioxynaphtaline dérivée, 513.
- NITROPHÉNOL.** Action de Cl, et Br, 1, 32; — de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 32. — Action de la chaleur sur le dér. dichloré, 34. — Nitrophénol fusible à  $114^\circ$  et dioxibenzine corresp., 117.
- NITROPHÉNOLSULFUREUX (Acide).** Form. des deux isomères, 1, 33. — Dér. bromés, 33.
- NITROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.** Formation, propr., 1, 471. — Action de KHO, 471.
- NITROPHÉNYLSULFUREUX (Acide).** Form. probable de 3 isomères, 1, 485; 2, 391. — Acide  $\alpha$  et sels, 391; — chlorure, amide, 392. — Acide  $\beta$  et sels, 392. — Acide  $\gamma$  et sels, 392; — chlorure, amide, 393.
- NITROPHOSPHÉNYLIQUE (Acide).** Prépar. propr., sels, 2, 407.
- NITROPROPANE.** Dér. monobromé, 1, 21.
- NITROSALICYLIQUE (Acide).** Existence de plusieurs isomères, 1, 561. — Sels de K, Mg, Ba, Pb, 561.
- NITROSÉS (Combin.) aromatiques.** Rech. de M. Baeyer, 2, 408.
- NITROSO-AMARINE.** Form. et propr., 2, 545.
- NITROSOBENZINE.** Prépar., propr., 2, 44.
- NITROSODIÉTHYLANILINE.** Prépar., propr., 2, 411. — Combin., 412.
- NITROSODIMÉTHYLANILINE et sels,** 2, 409. — Combin. avec aniline, 409; — avec paratoluidine; — avec le phénol; — avec l'azotate d'argent, 410. — Prod. de réduction, 410. — Action de KHO alcoolique, 411. — Prod. d'oxydation, 411.
- NITROSONAPHTALINE.** Prépar., propr., 2, 44, 406. — Purific., 409.
- NITROSONAPHTOL.** Prépar., propr., 2, 413. — Modific. jaune, 413; — incolore, 414. — Sels. Oxydation, 414. — Elhers, 414.
- NITROSPHÉNOL.** Prépar., propr., 1, 83, 2, 412. — Oxyd. 1, 83. — Sels de Na, 2, 412; — de Am, Ba, etc., 413.
- NITROSTÉARIQUE (Acide),** 2, 449.
- NITROSULFOCARBANILIDE,** 1, 272; — sa désulfuration, 272.
- NITROTOLUÈNE.** Transform. dans l'économie, 2, 93.
- NITROTRIPHÉNYLQUANIDINE,** 1, 272.
- NITROXYLÈNE du paroxylène cristall.,** 2, 314.
- NOIR D'ANILINE par ferrocyanure d'aniline,** 1, 90.
- ANIMAL. Présence du sulfure ferreux, 1, 138.
- NONYLIQUE (Acide).** Voy. ISONONYLIQUE.
- ONANTHYLIQUE (Aldéhyde).** Dérivés, 2, 382. — Polymérisation, 384.
- OR.** Extract. des liquides pauvres, 1, 40.
- ORCINE.** Action de l'acide azoteux, 1, 285. — Dér. phthalique, 418.
- ORGE.** Sucre cristall. dans l'orge non germée, 2, 550. — Sucre et dextrine dans l'orge germée, 551.
- OROSÉLONE.** Rech. de Hlasiwetz et Weidel, 1, 329.
- OUTREMER violet,** 2, 423.
- OXALATE D'ÉTHYLE.** Action de la cyanamide, 1, 549.
- OXAMÉTHANE.** Action du chlorure d'acétyle, 2, 200; — de  $\text{PCl}_5$ , 292.
- OXATOLUIDE,** 2, 100.
- OXYANTHRAQUINONE.** Modes de form., 1, 86. — Isomérisation, 86. — Sépar. des deux isomères, 86.
- OXYBUTYRIQUE  $\alpha$  (Acide).** Oxydation, 1, 264; 2, 360.
- OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.** Vol. moléc. 2, 461.
- OXYCITRACONIQUE (Acide),** Form., propr., 1, 74. — Sels de Am, K, Ba, 74; — de Sr, Pb, Ag, etc., 75.
- OXYDE D'ÉTHYLE.** Action de IH, 2, 50.
- DE MERCURE. Action de l'iode, 2, 132.
- DE MÉSITYLE. Réactions, 1, 376. — Mode de form., 2, 178.
- DE MÉTHYLALLYLE. Action de IH, 2, 482.
- DE MÉTHYLE. Action du chlore, 1, 386. — Combin. avec HCl, 1, 529; 2, 100, 241. — Analyse de la vapeur de cette combin. 2, 164. — D. vap., 165. — Dissociation, 241.
- — CHLORÉ, 1, 386.
- DE PALLADIUM,  $\text{Pd}^*\text{O}$ . Réduction, 1, 267.
- D'URANE. Action sur les sels d'argent, 2, 368.
- OXYDINAPHTALINE,** 1, 265.
- OXY-ISOPYROVINIQUE (Acide),** 1, 456.



OXYLÉPYDÈNE. Transformation, 2, 461.  
 OXYNAPHTOL. Dér. de l'acide  $\alpha$  nitronaphtylsulfureux, 2, 513. — Dér. de l'acide naphthionique, 515.  
 OXYPEUCÉDANINE. Sa nature, 1, 329; 2, 221.  
 OXYPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Const. de l'acide *para*, 1, 83.  
 OXYTHIOBENZINE, 1, 556.  
 OXYTOLUIDINE. Voy. AMIDOCRÉSYL.  
 OXYTOLUIQUE (Acide). Sur un 5<sup>e</sup> acide oxytoluique, 1, 84.  
 OZONE. Production par la décompos. du peroxyde de ruthénium, 2, 131.

## P

PALLADIUM. Réduction de l'oxydure. Sulfate sodique double, 1, 267.  
 PAPIER. Emploi du gombo, 1, 185. — Fabric. de la pâte à papier de paille, 2, 239.  
 PARABANIQUE (Acide). Dér. diméthylé 2, 458. — Essai de synthèse d'acides de cette série, 438.  
 PARACYANOXYCARBONATES. Form., 1, 106. — Sels, 107. — Ethers méthyllique et butylique, 107. — Amide, 107. — Amides méthylée et phénylée, 108.  
 PARADIPIMALIQUE (Acide). Form., 2, 197. — Propr., 198. — Sels de Ba, Cu, Pb, 197.  
 PARADIPIQUE (Acide). Form., 2, 198.  
 PARAFFINE. Action de  $\text{AzO}_2\text{H}$ , 1, 111. — Eaux des résidus de paraffine, 286. — Action de l'oxygène, 2, 458, 523.  
 PARAFFINIQUE (Acide). 1, 112.  
 PARAMORIN, 2, 402.  
 PARATOLUIDINE. Dér. sulfo, 1, 75. Voy. AMIDOCRÉSYLSULFUREUX (Acides). — Form. par acide paratoluique, 2, 192. — Oxydation, 453.  
 PAROXYBENZOIQUE (Acide), par acide salicylique, 2, 307.  
 PASSIVITÉ du fer, 1, 16, 17.  
 PENTAMÉTHYLÉTHOL, 1, 265, 2, 526. — Hydrate, 527; — chlorure, iodure, 528.  
 PERMANGANATE DE POTASSIUM. Compos., 1, 1. — Action de la chaleur, 2, 173. — Mode d'action sur quelques mat. organiques, 530.  
 PEROXYDE D'AZOTE. Combin. avec phosphate de magnésium, 1, 457. — D'HYDROGÈNE. Rech. dans l'atmosphère et les eaux météoriques, 1, 264, 302. — Form. dans la nature, 266.  
 — DE MANGANÈSE. Nouvel hydrate, 2, 174.

PERRUTHÉNIQUE (Acide). Prépar., propr., 2, 131. — Explosibilité, 131.  
 PERSULFOCYANIQUE (Acide). Action de  $\text{AzH}_3$ , 2, 50.  
 PERSULFOCYANOGENÈ. Produit de l'action de  $\text{AzH}_3$ , 2, 49.  
 PÉTROLE. Acides contenus dans le pétrole brut, 1, 410.  
 PEUCÉDANINE. Rech. de *Hlasiwetz* et *Weidel*, 1, 329. — Extract., 2, 230. — Propr., prod. de décompos., 221.  
 PHÉNANTHRAQUINONE, Dér. bibromé, 1, 325. — Réaction, 2, 218.  
 PHÉNANTHRÈNE. Dérivés, 1, 325. — Combin. avec chlorure de picryle, 2, 402.  
 PHÉNOL. Prépar. à l'état pur, 1, 44. — Action de l'acide azoteux, 1, 84; 2, 202; — mat. colorantes produites, 1, 284. — Action de l'acide phthalique, 1, 85. — Combin. avec les aldéhydes, 369; — avec le chloral, 370. — Relations entre les benzènes et les phénols substitués, 2, 77. — Action de  $\text{SO}_2\text{HCl}$ , 2, 291. — Nouv. dér. nitrés, 2, 310. — Combin. avec le sulfate de quinine, 535. — Action du chlorate de pot. et  $\text{HCl}$ , 556.  
 PHÉNOLSULFUREUX. Voy. OXYPHÉNYLSULFUREUX.  
 PHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Electrolyse du sel de K, 1, 467. — Oxydation, 468. — Transform. en paratoluidine, 2, 192. — Action de zinc-méthyle, 458.  
 PHÉNYLAMIDODICHLORACÉTATE D'ÉTHYLE, 2, 305. — Action de la chaleur, 306.  
 PHÉNYLBROMÉTHYLE. Constit., 1, 79, 322.  
 PHÉNYLCARBAMIDOL. Identité avec diphenylurée, 1, 35.  
 PHÉNYLCHLORÉTHYLE. Prépar., propr., 1, 322. — Action du sodium, 322.  
 PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prés. dans les queues d'aniline, 1, 35. — Dér. dicétylique et dér. nitré de la modif.  $\alpha$ , 1, 471. — Action de l'acide oxalique, 511; — de l'oxalate d'éthyle, 512.  
 PHÉNYLÈNE-DIMÉTHYLDIAMINE, 2, 410.  
 PHÉNYLÈNE-DISULFUREUX (Acide). Nature de l'acide dioxibenzoïque qui en dérive, 1, 316. — Dér. dinitré et nitramide, 2, 396.  
 PHÉNYLÈNE-OXAMIQUE (Acide). Prépar., propr., 1, 512.  
 PHÉNYLHYDRAZINE. Prépar. et propr., 2, 565. — Chlorhydrate. Dér. dibenzoylique, 565.  
 PHÉNYLMÉLAMINE (per), 1, 38.

- PHÉNYLOXAMATE D'ÉTHYLE, 2, 305. — Action du brome et de  $\text{PCl}_5$ , 305. — Dérivés, 306.
- PHÉNYLPHOSPHINE. Dér. substitués, 2, 403. — Diéthylphénylphosphine, 403. — Dér. diméthylé, 405.
- PHÉNYLPHOSPHINIQUE. Voy. PHOSPHÉNYLIQUE.
- PHÉNYLPROPIONITRILE dans l'essence de *Lepidum sativum*, 1, 555.
- PHÉNYLSULFACÉTIQUE (Acide). Prépar., propr., 1, 441. — Sels, 442; — de K, Na, Am, Ag, Ba, Ca, Sr, 442; — de Mg, Zn, Cd, Mn, Cu, 443. — Ether, amide, 443. — Dér. bromé, 444. — Produits d'oxyd., 446.
- PHÉNYLSULFURIQUE (Acide). Form. et propr. du véritable acide phénylsulfurique, 2, 291.
- PHÉNYLTOLUÈNE. Action de la chaleur, 2, 85.
- PHÉNYLTRISULFUREUX (Acide). Prépar., propr., sels, 1, 315.
- PHLORÉTIQUE (Acide). Constit. et dér., 2, 307.
- PHLOROGLUCINE. Son anhydride, 1, 80.
- PHORONE. Tétrabromure, 1, 375. — Action de l'amalgame, 375; — de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , 376; — de  $\text{IH}$ , 451; 2, 361.
- PHOSPHATE AMMONIACO - MAGNÉSIUM nouveau, 1, 238.
- DE CALCIUM. Rétrogradation des superphosphates, 1, 194. — Appareil pour la fabrication continue des superphosphates, 2, 236.
- DE GLUCINIUM, 2, 358.
- DE MAGNÉSIUM. Combin. avec  $\text{AzO}_2$ , 1, 457.
- PHOSPHÉNYLEUX (Acide). Prépar., propr., 2, 38. — Sels de K, Am, Ca, 38; — de Pb, Fe, 39.
- PHOSPHÉNYLIQUE (Acide). Prépar. Propr., 1, 317. — Acide diphosphénylique, 317. — Sels de K, Ca, Sr, Fe, 318. — Dér. éthylé, 318. — Dérivés, 2, 406. — Action du brome, 486. — Dér. nitré, 407.
- PHOSPHINES aromatiques et dér. 1, 317; 2, 38. — Diéthylphénylphosphine, 2, 40.
- Voy. TRIMÉTHYLPHOSPHINE.
- PHOSPHORE. Chaleur de form. de ses acides, 1, 14. — Introduction dans l'acier, 431. — Dilatation à l'état solide et à l'état liquide, 2, 133. — Modific. nouvelle, 2, 174. — Atomicité, 462.
- PHOSPHORÉES (Combin.) arom., 2, 403. — corresp. à la diazobenzine, 406.
- PHOSPHOREUX (Acide). Cristallisation, fusion, 1, 14. — Chaleur de form. 14. — Constit., 2, 38.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Chaleur de form., 1, 14. — Voy. ACIDE TRIMÉTAPHOSPHORIQUE.
- PHOSPHURE de cuivre, 2, 446.
- PHOTOGRAPHIE. Infl. de quelques mat. color. sur la sensibilité des plaques fotogr. pour les couleurs, 2, 319.
- PHTALÉINORCINE. Prépar., 1, 418. — Propr., 419. — Dérivés, 419.
- PHTALINORCINE, 1, 419. — Dér. acétique, 419.
- PHTALIQUE (Acide). Combin. avec les phénols, 1, 85. — Form. par anthraquinone, 328. — Transf. inverse, 1, 85; 2, 215. — Form. par acide orthotoluïque, 1, 469.
- (Anhydride). Action du phénol, 1, 85; — de la pyrocatéchine, 87; — du gajacol; — de l'hydroquinone, 87. — Considér. sur ces réactions, 87.
- PICRAMIDE. Propr., 2, 402. — Combin. avec hydrocarbures, 400.
- PICRIQUE (Acide). Prépar., 2, 239. — Isomère, 2, 311. — Combin. de ses dér. avec les hydrocarbures, 400.
- PICRYLE-NITRANILINES *méla* et *para*, 1, 470.
- PILOCARPINE, 2, 497.
- PINACOLINES tertiaires, 2, 360.
- PINACONE de l'acétone éthylpropylque, 2, 99; — de la méthyléthylacétone, 457.
- PIVALIQUE (Acide). Identité avec acide triméthylacétique, 1, 25.
- PLATOCYANURE DE GLUCINIUM, 2, 358.
- PLATINE. Combin. analogue au pourpre de Cassius, 2, 435. — Attaque des appareils de platine par l'acide sulfurique, 501.
- PLOMB. Rech. dans les étamages, 1, 346, 385. — Action des liquides alimentaires sur les étamages plombifères, 535. — Action de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , 432; — de  $\text{HCl}$  sur les alliages Pb, Sb, 2, 69.
- POLYTHIONIQUES (Acides). Leur constit., 1, 267. — Synth. et dédoublem., 269. — Dérivés organiques, 269.
- POUVOIR ROTATOIRE de quelques subst. 2, 223.
- PROPARGYLIQUES (Combin.), 2, 379. — Chlorure, 379; — iodure, 380.
- PROPIONIQUE (Acide). Form. par acide acrylique, 1, 23.
- PROPYLACÉTYLÈNE. Prépar., propr., 2, 382. — Ortho, 383.
- PROPYLÈNE. Oxydation, 1, 201. — Union avec les hydracides, 2, 103.
- CHLORÉ. Action de  $\text{CyK}$ , 2, 295.

PROPYLIQUE (Alcool). Form. par alcool allylique, 1, 24.  
 PROPYLSEUDONITROL. F. crist., 2, 29. — Action de H; oxydation, 29. — Transform. en dinitropropane, 30.  
 PROPYLURÉTHANE. Form., combin. avec aldéhyde, 1, 273.  
 PROTAMINE. Présence dans le frai de saumon et extraction, 2, 94. — Compos., chloroplatinate, 94.  
 PRUSSIATES. Rech. de M. Beng, 1, 231; 2, 264. — Nouvelle classe de prussiates, 268.  
 PSEUDONITROLS. Composés nitrés qui les produisent, 1, 551, 552. — Butylpseudonitrol, 552. — Propylpseudonitrol, 2, 29.  
 PSEUDOPURPURINE. Extract., 1, 204. — Transf. en purpurine, 306. — Propr. tinctoriales, 207, 216.  
 PTÉROCARPINE. Extract. du santal rouge, 97. — Propr. 98.  
 PUDDLAGE. Four rotatif Pernot, 1, 428. — Granulation de la fonte avant le puddlage, 430.  
 PURPURÉINE. Sa nature, 2, 313.  
 PURPURINE. Form. par pseudopurpurine, 1, 207. — Prépar. et propr. de la purpurine et de la purpurine hydratée, 209. — Propr. tinctoriales, 210, 216.  
 PYRÈNE. Fluorescence, 2, 315.  
 PYRITES. Prés. de  $\text{SO}_3$  dans les gaz de grillage, 1, 437. — Analyse des cendres, 518.  
 PYROCATÉCHINE. Combin. avec anhydride phthalique, 1, 87. — Prépar., 2, 208. — Dér. bromés, 309.  
 PYROGALLOL. Dér. bromés, 2, 309.  
 PYROGENTÉSIQUE (Acide). Form. propr., 2, 222. — Constit., 223.  
 PYROLIGNITE DE CHAUX. Essai commercial, 1, 41.  
 PYROTARTRIQUE (Acide). Action de la chaleur, 2, 297.  
 PYRUVIQUE (Acide). Action de l'urée, 1, 1, 49. — Diuréide, 1, 49; — mono-uréide, 52; — triuréide dipyrannique, 55. — Uréides condensées, 57. — Tétrauréide, 57. — Action de l'urée de l'acide tribromé, 59.  
 PYVURILE (diuréide pyruvique). Form., prépar., 1, 49. — Propr., 50. — Réaction, 51. — Constit., 55. — Anhydropyruvile tribromé, 60.

## Q

QUINIDINE. Action de HCl, 2, 318.  
 QUININE. Bromhydrates, 1, 88. —

Comb. de son sulfate avec le phénol, 2, 535.  
 QUINIZARINE. Caract. distinctif de l'alizarine, 1, 87. — Constit., 88. — Synthèse, 2, 215.  
 QUINONE. Quinone dér. du mésitylène, 2, 209.  
 QUINQUINA. Calysaya de Java, 2, 318.

## R

RATANHINE. Extract., 2, 225. Compos., caractères, 226.  
 RÉSINE. Sépar. des acides gras, 2, 322.  
 RÉSORCINE. Form. par dinitrobenzine, 1, 31. — Dér. dinitré, 415.  
 RÉTÈNE. Extract. du goudron de bois, 2, 55. — Propr., réactions, 56. — Picrate, 56. — Dér. chlorés, etc., 57. — Action du brome, 57; — de  $\text{SO}_3$ , 58; — de  $\text{PbO}$ , 60; — de l'acide chromique, 60. — Produit d'oxydation, 61. — Dioxyrétistène, 60. — Prod. d'oxyd. acides, 63, 64.  
 RÉTÈNE-DISULFUREUX (Acide). Prépar., Propr., 2, 59. — Sel de K, Ba, Mg, Zn, Cu, Pb, 59.  
 RÉTISTÈNE. Sa nature, 2, 63.  
 RUBIDIUM. Réactions et chlorures doubles, 2, 133.  
 RUFIGALLIQUE (Acide), Transform. en alizarine, 2, 359.  
 RUTHÉNIUM et ses oxydes, 2, 131.

## S

SAFRANINE. Prépar., 1, 42.  
 SALICINE. Oxydation par le permanganate, 2, 569.  
 SALICYLIQUE (Acide). Prépar. synthétique, 1, 126. Propr., antifermentescibles, 128. — Transposition molécul. de ses dérivés, 2, 87. — Transform. en acide paroxybenzoïque, 307. — Action du chlorate de pot. et HCl, 555.  
 — (Aldéhyde). Combin. avec uréthane, 1, 273.  
 SANG. Rech. dans l'urine, 1, 421. — Sang dans la leucocythémie, 422. — Rôle des gaz dans sa coagulation, 425, 481, 516, 530; 2, 483, 517, 531.  
 SANTAL rouge. Principe (ptérocarpine), 1, 97. — Emploi, 139.  
 SANTONINE. Action de  $\text{IH}$ , 1, 321.

- SANTONIQUE (Acide). Action de  $\text{IH}$ , 1, 320.
- SAPONIFICATION. — Procédé *Bock*, 2, 236.
- SARCOSINE. Combin. avec guanidine, 1, 271. — Action de l'acide urique, 271.
- SARCOSURIQUE (Acide). 1, 271.
- SAVON. Analyse, 1, 569. — Sépar. des acides gras et des résines, 2, 322.
- SÉLÉNIOBENZAMIDE 1, 563.
- SÉLÉNIOCYANATE DE BENZYLE. 2, 401. — D'ÉTHYLÈNE. Prépar. propr., 1, 502. — Oxydation, 503. — DE MÉTHYLÈNE, 1, 503.
- SÉLÉNITES. Rech. de *Nilson*, 1, 260, 356, 495. — Analyse, 261. — Sels monoatomiques, 261; — de K, Rb, Cs, 261; — de Am, Tl, Na, 262; — de Li, Ag, 263. — Sels des métaux diatomiques, 353, 358; — de Ca, Sr, 353; — de Ba, Pb, Mg, 354; — de Gl, Mn, 355; — de Co, Ni, Cu, 356; — de Zn, Cd, 357; — de Hg, 358. — Sels hexatomiques, 498. — de  $\text{Al}^3$ ,  $\text{Cr}^3$ ,  $\text{Fe}^3$ , Y, Er, 495; — de Ce, La, 496; — de Di, In, Ur, 497. — Sels de Sb, Th, Zr, Sn, 499. — Sélénite amoniac-magnésien 1, 458.
- SÉLÉNIUM. Combin. organiques, 1, 565.
- SÉLÉNIURE DE BENZYLE. Prépar., propr., 2, 180. — DE DIBENZYLE (di). Prépar. propr., 1, 565. — Oxyd., 565. — Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 566. — DE MÉTHYLE. Prépar. propr., 2, 179. — Combin. Voy. DIMÉTHYLSELÉNINE.
- SILICE. Pou. absorbant pour les couleurs d'aniline, 1, 136.
- SOL. Pou. absorbant des terres arables, 1, 179, 304; 2, 522.
- SOUDE. Progrès de son industrie en Angleterre, 1, 377. — Fabric. de la soude caustique, 518. — Fabric. par phosphate, 570.
- SOUFRE. Acides polythioniques, 1, 267. — Extraction. Infl. des sulfate et carbonate calciques, 2, 490.
- SPECTRE. Disposition des bandes dans les spectres primaires, 1, 2, — du gallium, 2, 370.
- SPHÉROSIDÉRITE. Gisement, 1, 301.
- STILBÈNE. Prépar., 1, 325. — Action de  $\text{AzO}_3\text{H}$ , 326. — Dér. diéthylique et tétraméthylque, 2, 36. — Alcools qui en dérivent, 2, 206. — Combin. avec chlorure de picryle, 402.
- STRYCHNINE. Prépar. par brucine, 2, 220.
- STYPHNIQUE (Acide). Form., 1, 475.
- SUBSTITUTIONS. Influence des masses, 1, 305. — Positions des groupes substitués dans les dér. aromatiques, 1, 472, 2, 538.
- SUC GASTRIQUE. Acidité, 1, 282.
- SUCCINIMIDE. Action des acides sur sa combin. avec l'éther cyanique, 1, 451. — Action de l'éther isocyanique, 2, 459.
- SUCCINIQUE (Acide). Dosage dans le vin, 2, 288.
- SUCCOTRALOINE, 1, 130.
- SUCRATES DE CHAUX. Action de  $\text{CO}_2$ , 1, 100.
- SUCRE. Action de l'acide sulfurique; acide lévulinique, 1, 507. — Action de la lumière sur la saccharose, 2, 297. — Sucre dérivé de l'amidon par l'action de la diastase, 2, 519. — Sucre cristallisable dans les céréales germées, 550. — Sucre dans l'orge non germée, 551. — Voy. BETTERAVE. — Modific. des liqueurs de Barreswil et de Fehling, 1, 182. — Influence de l'eau distillée sur la liqueur de Fehling, 183. — Sur l'emploi de la liqueur de Fehling, 2, 444.
- SULFANILIQUE (Acide). Ses isomères, 1, 465.
- SULFARSÉNIATE DE CUIVRE naturel, 1, 104.
- SULFATE FERRIQUE cristallisé, 2, 464. — DE LITHIUM acide, 2, 516. — DE NICKEL. Fabric., 1, 6. — DE PALLADIUM et sODIUM, 1, 267. — DE QUININE. Combin. avec phénol, 2, 535. — DE SODIUM. Chal. dégagée avec l'eau, 1, 18. — Emploi dans la verrerie, 379.
- SULFHYDRATES. Ethers des mercaptans, 1, 462. — DE BUTYLE secondaire, 1, 506. — D'ÉTHYLE. Action du chlorure d'acétyle, 1, 462. — DE PHÉNYLE. Voy. THIOPHÉNOL.
- SULFINES. Prépar. de sulfines aromatiques, 1, 564. — Rech. de M. *Cahours*, 2, 385.
- SULFITES. Emploi dans la fabric. de l'eau-de-vie de grains, 1, 456, 2, 452.
- SULFITE D'ÉTHYLE. Constit., 1, 307. — Action de  $\text{PCl}_3$ , 307.
- SULFOCARBANILIDE. Dér. nitrés, 1, 271. — Action de  $\text{H}_2\text{S}$ , de la chaleur, 509. — Dér. parachloré, 2, 40.
- SULFOCARBOMÉTATOLUIDE. Form., propr., 2, 553.

**SULFOCARBONATES.** Réactif, 2, 433. — Caractères, 434. Sels doubles, 434.

**SULFOCHLORURE DE PHOSPHORE.** Vol. moléc., 2, 461.

**SULFOCYANATES.** Combin. avec  $\text{HgCys}$ , 1, 71. — Sulfocyanates doubles, 104; — de Fe et Ag; Fe et Am; Co et Ag; Mb et Hg; Pt et Am, 105. — D'ALLYLE. Prépar. propr., 2, 372, 474.

— D'AMMONIUM. Action de l'éther chloroxycarbonique, 1, 108.

— D'ÉTHYLE. Action de  $\text{H}_2\text{S}$ , 1, 19.

— D'ÉTHYLÈNE. Prépar., propr. 1, 503. — Oxyd., 503.

— D'HEXYLÈNE, 2, 135.

— D'ISOPROPYLE, 2, 474.

— DE NAPHTYLE, 2, 372.

— DE PHÉNYLE. Prépar., propr., 2, 74, 372.

— DE POTASSIUM. Action du chlorure de benzoyle, 1, 121.

**SULFOCYANOCARBONIQUE(Acide).** Form., propr., 1, 109. — Ether. Sels, 109.

**SULFOCYANOGENE (per).** Voy. PERSULFOCYANOGENE.

**SULFONES MIXTES,** 1, 564.

**SULFOPHOSPHATES PHÉNYLIQUES.** Monosulfophosphate triphénylique, 1, 115. — Trisulfophosphate triphénylique, 116. — Tétrasulfophosphate triphénylique, 117.

**SULFOPHOSPHORIQUE (Acide).** Ethers phényliques, 1, 115.

**SULFOSELS** de thallium, 1, 545. — Classific. des sulfosels, 546.

**SULFOVINIQUE (Acide).** Voy. ETHYL-SULFURIQUE.

**SULFURE** de BENZYLE. Action de  $\text{CH}_3\text{I}$ , 1, 564; 2, 386; — de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 1, 565.

— DE BUTYLE secondaire, 1, 506.

— DE CARBONE. Action sur les hydrates de Ca, Mg, etc., 1, 103, 500; — de  $\text{PH}_3\text{I}$ , 109. — Lampe à sulfure de carbone, 521, 522. — Dosage dans les sulfocarbonates, 2, 98, 127.

— (proto), 2, 465.

— CUIVREUX. Action de  $\text{AzO}_3\text{Ag}$ , 1, 501.

— CUIVRIQUE. Prépar., 2, 446.

— DE FER. Form. et propr. du sesquisulfure, 1, 104. — Prés. de  $\text{FeS}$  dans le noir animal, 138.

— DE MERCURE. Combin., 1, 501.

— DE MÉTHYLE. Action du bromure de benzyle, 2, 385. — Action des iodures de méthylène et d'éthylène, 386.

— DE PHÉNYLE. Dérivés chloré, bromé et iodé, 1, 556.

— DE PLOMB cristall., 1, 546.

— DE THALLIUM. Sulfures doubles, 1,

545. — Sulfure intermédiaire, 546.

**SULFUREE.** Désulfuration. Trans-form. en cyanamide, 1, 550. — Action de l'acide hypochloreux, 551.

— Form. par cyanamide, 2, 134. — Combin. avec  $\text{AgCl}$ , 135. — Action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 289; — du chlorure d'acétyle; de l'acide chloracétique, 290. — Action de l'iode, 457.

**SULFURÉTHANE CHLOROPHÉNYLIQUE.** Form., propr., 2, 40.

**SULFUREUX (Acide).** Constit., 1, 307. — Emploi dans la fabric. de l'alcool de grains, 1, 456, 2, 452.

**SULFURIQUE (Acide).** Distillation sur charbon de cornues, 1, 284. — Progrès de sa fabric. en Angleterre, 331. — Action sur le plomb, 432. — Dosage de l'acide nitreux dans l'acide des tours, 569. — Usure des appareils de concentration en platine, 2, 501.

Dosage volum. dans les eaux, 2, 280.

— (Anhydride) dans les gaz du grillage de pyrites, 1, 437.

**SURSATURATION.** Inégalité d'action des divers isomorphes sur une même solution sursaturée, 1, 390. — Analogie des phén. de sursaturation avec les explosions, 2, 439.

**SYNTHÈSES** de composés arom. par séparation d'eau, 1, 359. — Synth. d'acides aromatiques, 474.

## T

**TABAC.** Cendres, 1, 460.

**TANNIN.** Dosage, 1, 337. — Nature et constit., 2, 224. — Sels, 224. — Tannin du dividivi, 416; — du myrobolans, 417; — du gallon de Hongrie, 417.

**TARTRATE D'ÉTHYLE.** Action de l'al-malgam, 2, 361.

**TAURINE.** Constit., 1, 532. — Sels de Hg, 533. — Action de la cyanamide, 535.

**TECTOCHRYSSINE.** Propr., 1, 80.

**TEINTURE.** Emploi du santal rouge, 1, 139. — Rôle des mat. color. de la garance, 153, 204. — Couleurs garancées, 211. — Mordant pour couleurs d'aniline sur coton, 519.

**TÉRÉBENTHÈNE.** Isoméris des chlorhydrates, 1, 98. — Bornéo-camphène, 98. — Prod. d'oxydation, 2, 310.

**TÉRÉPHTALIQUE (Acide).** Form. par acide phénylène - disulfureux, 1, 316.

**TERPILÈNE.** Synth., 2, 111.

**TÉTRABROMANILINE,** 2, 213.

- TÉTRABROMOBENZÈNE.** Form., propr., 2, 213.
- TÉTRABROMORÉTÈNE,** 2, 58.
- TÉTAMÉTHYLALLÈNE,** 2, 380.
- TÉTAMÉTHYLSTILBÈNE,** 2, 36.
- TÉTRANITROFLUORESCÈINE,** 1, 418.
- TÉTAPHÉNYLGUANIDINE.** Form., propr., 1, 36. — Chlorhydrate, azotate, sulfate, 36; — iodhydrate, chromate, chlorate, 37. — Réactions, constit., 37.
- TÉTAPHÉNYLTOLUYLÈNE - GUANIDINE,** 2, 399.
- TEXTILES.** Méth. pour reconnaître les différ. fibres, 1, 379.
- THERMOCIMIE.** Neutralisation et basicité des acides de l'arsenic, 1, 13. — Chal. dégagée par la form. des acides phosphoreux, phosphorique et hypophosphoreux, 14. — Chaleur de form. des acides de l'arsenic, 15. — Chal. dégagée par le contact de  $\text{SO}_4\text{Na}^2$  avec l'eau à des températures où les hydrates connus de ce sel ne peuvent exister et où la solution saturée ne dépose le sel qu'à l'état anhydre, 18. — Form. des sels gras dissous, 1, 291; — de ces sels à l'état solide, 292. — Chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique, 294. — Chal. de dissol. des sels des acides gras, 398. — Déplacem. récipro. des acides gras, 402.
- THERMOMÈTRE DIFFÉRENTIEL,** 2, 360.
- THIAMÉLINE.** Form., 2, 49. — Réactions, 50.
- THIOBENZÈNE.** Action du brome, etc., 1, 556. — Dér. sulfo, 556.
- THIOPHÉNOL.** Action des chlorures d'acétyle et de benzoyle. Ether acétylique, 1, 462.
- THYMOL.** Action de  $\text{Fe}^2\text{Cl}_6$ , 1, 265; — de l'acide azoteux, mat. color. produites, 235. — Combin. avec le chloral, 367.
- TITANE.** Sépar. du fer, 1, 289. — Azotures, 2, 530.
- TOTUÈNE.** Action du méthylal, 1, 360; — du chloral et de l'aldéhyde, 365. — Combin. avec chloraldéhyde, 2, 35. — Action de  $\text{PCl}_3$ , 407; — de  $\text{IH}$ , 458.
- TOLUIDINE.** Dérivés de la modifc. *ortho* 1, 120. — Transf. en acides métatoluïque et isophtalique, 2, 553.
- TOLUIDINE-SULFUREUX (Acide).** Voy. AMIDOCRÉSYLSULFUREUX.
- TOLUIQUE (Acide).** Transform. de l'acide *ortho* en acide phtalique, 1, 469. — Acides nitrés isom.  $\beta$  et  $\gamma$ , 2, 89; — leur réduction, 89.
- TOLUYLE-BENZOÏQUE (Acide).** Form., 1, 361, 367. — Propr. Sels, 362.
- TOLUYLÈNE-DIAMINE.** Dérivés, 1, 512; 2, 397. — Action de l'éther chloroxycarbonique, 1, 512. — Action de  $\text{CS}_2$ , 2, 398.
- TOLUYLÈNE-SULFOCARBAMIDE,** 2, 398.
- TOLUYLÈNE-SULFURÉE,** 1, 512; 2, 398.
- TOLYULÈNE-URÉTHANE,** 1, 512.
- TOLYULÉNIQUES (Alcools).** Non existence, 2, 206.
- TOLUYLHYDROXYLAMIQUE (Acide).** Distill. sèche, 2, 192.
- TOLYL...  $\text{C}_7\text{H}_7$ .** Voy. CRÉSYL.
- TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES** dans la série arom. Dér. oxy- et iodosalicyliques, 1, 87.
- TRIACÉTONAMINE.** Form., propr., 1, 275, 279. — Chloroplatinate, chloroplatinite, 276, 280. — Chlorhydrates, 276.
- TRIACÉTONHYDRAMINE.** Voy. TRIACÉTONAMIDE.
- TRIBENZHYDROXYLAMINES,** isomér., 2, 190.
- TRIBROMOCRÉSTYLE - PARASULFUREUX.** (Acide), et combin., 1, 557.
- TRIBROMOPYRUVIQUE (Acide).** Action de l'urée, 1, 59.
- TRICHLORACÉTAMIDE.** Action de  $\text{PCl}_5$ , 2, 294.
- TRICHLORANILINE.** Prépar. 2, 389.
- TRICHLOROLYCÉRIQUE (Acide iso-),** et sels, 2, 554.
- TRICHLOROLACTATE D'ÉTHYLE.** Réduction, 1, 451.
- TRICHLOROLACTIQUE (Acide).** Réduction, 2, 361.
- TRIÉTHYLAMINE.** Action de  $\text{CH}_3\text{I}_2$ , 1, 510.
- TRIÉTHYLBENZÈNE.** Form., propr., 2, 74.
- TRIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE.** Iodure. Hydrate, 2, 405.
- TRIMÉTAPHOSPHORIQUE (Acide).** Prépar. propr., 1, 449. — Sels, 447. — Sels de Na, 447; — de K, Am, Ag, Ba, Pb, Mg, 448; — de Fe, Mn, 449. — Sels doubles Ba et Na, Ba et Am, Ba et K, Sr et Na, Cu et Na, Mg et Na, Ni et Na, Co et Na, 450.
- TRIMÉTHYLACÉTIQUE (Acide).** Form., propr. Identité de l'acide pivalique, 1, 25. — Sels de K, 25; — de Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, 26; — de Ag, Fe, 27. — Ethers méthylique et éthylique, 27. Ether butylique, 28. — Chlorure, 28. — (Anhydride), 1, 28.
- TRIMÉTHYLAMINE.** Form., 2, 375. — Action sur l'aldéhyde, 545.
- TRIMÉTHYLBENZÈNE.** Dér. du paraxylène bromé, 2, 316. — Dér. du dibromotoluène, 317.

TRIMÉTHYLCARBINOL phénylé, 2, 458.  
 TRIMÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE. Iodure.  
 Hydrate, 2, 406.  
 TRIMÉTHYLPHOSPHINE. Mode de form.  
 1, 109.  
 TRINITROCRÉSYLE-PHÉNYLACÉTONE, 1,  
 131.  
 TRIPHÉNYLBENZINE. Prépar., propr., 1,  
 321. — F. crist. Dér. bromé, 322.  
 TRIPHÉNYLCARBINOL. Form. propr., F.  
 crist., 1, 373. — Réactions, 373. —  
 Dér. éthylique, 374. Chlorure, 374.  
 TRIPHÉNYLGUANIDINE. Dissociation, 1,  
 510. — Dér. trichloré *para*, 2, 40. —  
 Action des anhydrides acétique et  
 benzoïque, 373. — Modific. nouvelle,  
 399. — Ses dérivés, 400.  
 TRIPHÉNYLMÉLAMINE. Prépar., 2, 75.  
 — Propr., 76. — Chlorhydrate, réac-  
 tions, 76.  
 TRIPHÉNYLMÉTHANE. Synth. 1, 371. —  
 Dér. sulfo, 372. — Action de  $AzO^3H$ ;  
 — du brome, 372.  
 TRITHIONIQUE (Acide). Form., 1, 268.

## U

URANE. Chlorure  $UCl_3$ , 1, 270. — Réac-  
 tion de l'oxyde, 2, 363.  
 URÉE. Action sur l'acide pyruvique,  
 1, 1, 49; — sur l'acide tribromopy-  
 ruvique, 59; — sur la guanidine, 2,  
 71. — Action de l'asparagine, 2,  
 339.  
 URÉIDE MALIQUE et dér., 2, 339.  
 URÉIDES PYRUVIQUES, 1, 1, 49. — Diu-  
 réide ou *pyruvile*, 1, 49. — Mono-  
 uréide, 52; — son dér. nitré, 52. —  
 Action du brome, 54, 98. — Constit.  
 de ces dér. 55, 59. — Triuréide di-  
 pyruvique, 55. — Uréides condensées,  
 57. — Tétrauréide, 57, 58.  
 URÉTHANE. Combin. avec aldéhydes,  
 1, 272; — avec aldéhyde cinnami-  
 que, 272; — avec aldéhyde salicy-  
 lique, — anisique, 273; — avec le  
 furfurool, 273. — Action des chlo-  
 rures d'acétyle et de benzoyle, 2,  
 200.  
 — PROPYLIQUE et combin., 1, 273.  
 — SULFURÉE, 1, 18. — Sulfuréthane  
 chloropropylique, 2, 40.  
 Uréthane persulfurée; prépar.  
 propr., réactions, 1, 19.  
 — TOLUYLÉNIQUE, 1, 512.  
 URINE. Causes de son acidité, 1, 38.  
 — Form. de sa mat. color. par l'hé-

matine, 1, 283. — mat. color. du  
 groupe de l'indigo, 420; 2, 229. —  
 Nouveau principe basique dans l'u-  
 rine de chien, 2, 92.

Urines réduisant la liq. de Feh-  
 ling sans dévier au polarimètre, 1,  
 235. — Urine des leucocythémiques  
 481. — Corps trouvé après ingestion  
 du chloral, 486. — Sur deux mat.  
 color. pathologiques, 514.

Rech. du sang, 1, 420. — Dos. du  
 chlore, 2, 228.

URIQUE. (Acide). Action de l'eau. Solu-  
 bilité, 1, 483. — Dérivés synthétiques  
 du groupe urique (*Grimaux*), 2, 337.  
 — Acide malyurésique et dér. 339.

UROCHLORALIQUE (Acide). Prépar., 1,  
 488. — Propr. compos., sels, 489.

UROFUSCO-HÉMATINE et URORUBRO-HÉ-  
 MATINE, 1, 515.

## V

VALÉRIQUE (Aldéhyde). Combin. avec  
 propyluréthane, 1, 273; — avec  
 xanthogénamide, 274. — Action du  
 bromure de phosphore, 2, 381; —  
 de  $PCl_3$ , 384; — de  $HCl$ , 384. —  
 Polymérisation par le carbonate po-  
 tassique, 384, 525.

VANADATES. Analyse, 1, 65. — Sels  
 de K, 65; — de Na, 67; — de Li,  
 68; — de Am, Ba, 69; — de Sr, Ca,  
 70.

VANADIQUE (Acide). Prépar., 1, 64. —  
 Sels, 65. — Action de la lumière sur  
 ses sels, 2, 368.

VANILLIQUE (Acide). Prépar., propr.,  
 2, 566. — Acide glucovanillique,  
 568.

VERRE. Emploi du sulfate de sodium,  
 1, 370. — Sur le verre durci ou  
 trempé, 381; 2, 418.

VERT DE BARYTE, 2, 238.

— DE CHROME. Prépar. 2, 96.

VESCE. Prés. d'un ferment diastatique  
 dans sa graine, 2, 95.

VIANDÉ. Conservation, 2, 423.

VIN. Dosage de la glycérine et de l'a-  
 cide succinique, 2, 283.

VOLUMES MOLÉCULAIRES des formiates,  
 2, 460; — de quelques liquides,  
 461.

**X**

**XANTHINE.** Extract. du frai de saumon, 2, 94.

**XANTHOGÉNAMIDE.** Combin. avec valéral, 1, 274; — avec chloral, 274.

**XANTHOGALLOL.** 2, 310.

**XENOTIME.** Reprod. artific., 1, 175.

**XYLÈNE.** Xylène cristall. Dér. nitré et chloramidé, 2, 314.

**XYLINDÉINE.** Mat. color. du bois mort, 1, 328.

**Z**

**ZIRCONIUM.** Sels basiques (oxychlorures; sulfate basique), 2, 466.

---

**RECTIFICATION.**

Pages 497 et suivantes : Lire dans tout le mémoire de M. HARDY : *Pilocarpus*, *pilocarpène*, *pilocarpine*, au lieu de : *Polycarpus*, *polycarpène*, *polycarpine*.

---



## TABLE ANALYTIQUE DES BREVETS.

### **Alcools et Boissons fermentées.**

— PAUL et BOURGUIGNON : Rech. de l'alcool dans les liquides, 1, 48. — MÉNÉROUX et CHEMIN : Boisson tonique hygiénique, 92. — GALLAND : Brasserie continue et appareils s'y rapportant, 95. — SAVALLE : Procédé d'extraction de l'alcool entraîné par l'acide carbonique dans la fermentation, 96. — ABRAHAM : Réfrigérant pour la bière, 142. — LÉCUYER : Appareil ouilleur pour les vins, 143. — HAMOIR : Utilisation des fonds de cuves, etc. des distilleries, 187. — LAMBINON : Régulateur distillatoire, 191. — WALTHER et STENGER : Malterie mécanique, 192. — FAUCHEUX : Appareil économique pour les rectifications de l'alcool, 240. — JANIN : Clarification et conserv. de la bière, 287. — JAUME : Appar. à chauffer les vins, 335. — BOURET : Procédé de maltage, 523. — JACQUEMART : Rech. de l'alcool dans tout mélange liquide, 574.

COLTELLONI : Liqueur de dattes, 2, 47. — RAHON : Fabric. continue de la bière, 141. — TROSTER : Bière concentrée, 143. — BONJOUR : Essai des alcools, 328. — GALLAND : Maltage pneumatique, 329. — RESSÉJAC : Fabric. et conserv. de la bière, 330. — PEZEYRE : Fabric. du vinaigre, 333.

### **Alimentaires (mat.). Hygiène.**

ACKLOM : Transport et conservation des mat. alimentaires, 1, 45. — DEVINCK : Appareil torréfacteur pour le cacao, le café, etc., 46. — PHIBBS : Conserv. du lait, 93. — BERT : Conserv. de la viande, du vin, etc., par oxygène comprimé, 143. — DE FERON : Conserv. des œufs, 187. — DANET et FEUILLANT : Conserv. des mat. comestibles, 333. — BOUYER : Conserves lactées, 335. — GABON-NAPHAGYI : Conserv. des subst. aliment., 335. — DORDON, VILLERON et BEZINGE : Graisse alimentaire,

dite *beurrine*, 478. — DIDERHISEN : Beurre artificiel, 479.

LIEBERT et de BRUNO-AUSTIN : Traitement des glands et des faines comme succédanés du café, 2, 46. — MAUREL : Café dit des Indes, 46. — CHEVALIER : Simili-beurre, 329. — EASTROICK : Levûre en poudre et farine levant d'elle-même, 332. — ALCIATORE : Conserv. de la viande, etc., 335. — CASTALIN-DAVID : Appareil réfrigérant pour la bière, 480. — TELLIER : Conserv. de la viande, etc., 480.

**Appareils et Machines.** — BERCHEON DES ESSARTS : Emploi de la glycérine comme lubrifiant, 1, 45. — GINEST : Système de pression, 46. — GOULET : Pressoir à vin, 92. — NEPVEU-HORTOT : Régulateur à piston pour régler le dosage des vins de Champagne, 93. — CHAUVET : Appareil pour le tamisage des pulpes de féculerie, 95. — BONZEL : Presse progressive, 140. — DUPREZ et URNER : Brosse circulaire, 187. — MAUPU : Pressoir à déclic, 187. — COMPAGNIE DE FIVES-LILLE : Appareil réfrigérant et évaporateur, 190. — DEMOT : App. brise-mousse, 287. — DOVALLE : Pressoir à plateaux multiples, 335. — GOBEAUX : Appar. à maller, 477. — CAPMAN : Appar. destiné à presser les marcs de raisin, etc., 477. — FRANCHOT : Pyromètres industriels et thermomètres de poche, 480. — COMPAGNIE DE FIVES-LILLE : Appareil à décanter les liquides, 527. — CUNISSET : App. d'évaporation, de concentration et de distillation, 573.

LEMEUNIER : Appar. de chauffage mixte à l'air et à l'eau, 2, 47. — CHARDIN : Pile, 144. — KORWIN DE PAWLOROSKI : Appareil par des gaz, 430. — CLAMOND : Pile au sesquioxyle du fer, 480. — FOLLLOT : Appareil saturateur pour l'évaporation rapide des liquides minéraux, 574.

**Bois** (Conserv. des). — JONES : Ininflammabilité et conserv. des bois de construction, 1, 478.

SAMUEL : Conservation, teinture et compression du bois, 2, 325.

**Céramique, Briques, Verres.** — MULLER : Tuyaux réfractaires en silice, 1, 526.

AUBRIGT : Fabric. de verres à dessin-tulle, 2, 143. — DESPRET et GONTIER : Four *Siemens* pour verrerie, 144. — ADMONT : Ardoises chimiques, 323. — BAILEY-BRITTEN : Perfection. dans la fabric. des mat. vitreuses, 324. — PREUSSER : Pierres artif., 325. — GRELLEY : Chauffage et refroidissement des carcaises de verrerie, 329. — BOETIUS : Fours à verres à vitres, 332. — SOCIÉTÉ DES PROCÉDÉS PONSARD : Fabric. du verre dans un bassin mobile, 427. — MIGNOT : Applic. du verre soluble associé à des mat. colorées pour peindre les verres, parcelaines, etc., 480. — ROYER DE LA BASTIE : Trempe de verre, appareils, 2, 575.

**Ciments, Mastics.** — SCHAEFFER : Mastic à l'usage de la tonnellerie, 1, 45. — NICHOLSON : Pouzzolane artif., 572.

GAUDIN : Ciment préparé avec le plâtre et le carbonate de soude, 2, 332.

**Désinfectants, Insecticides.** — PERRET : Désinfectants et anti-fermentescibles chimiques, 1, 47. — VERGNETTE DE LA MOTTE : Désinfection des mat. fécales, 288. — VICAT : Liquide insecticide provenant de la houille, 287. — DE SOULAGE et CAHUC : Emploi de la carbazoline contre le phylloxera, 571.

Emploi de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique contre le phylloxera, 2, 46. — BAZIN : Applic. de l'électricité à la destruction du phylloxera, 47. — LE BOYDRE : Désinfection de l'huile de foie de morue, etc., 48. — MICHAUX : Emploi de l'eau de mer pour la destruction du phylloxera, 142. — BAZIN : Destruction du phylloxera par l'hydrogène sulfuré, 327. — ROHART : Emploi du phosphore de calcium et des essences contre le phylloxera, 334. — SOCIÉTÉ DES MINES DE SAMBRE ET MEUSE : Destruction du phylloxera, 427.

**Divers.** — TURPIN : Ivoire végétal de toutes couleurs, 1, 93. — SOUVIGNAT : Liquide pour enlever les taches d'encre, 142. — ZAPFEL : Composé extincteur, 144. — DELVAN : Traitement des éponges et leur emploi, 190. — POYDENOT : Encrier magique, 287. — SOMMER : Désincrustation des chaudières, 479.

ROHANT et HUTINET : Crayon à copier, 2, 48. — BORDET : Soufrage des allumettes, 332. — GECMEN et ZBORIL : Appareil pour dessécher l'orge germée, la tourbe, le blé, etc., 332. — MATROT et GUILLAUME : Presse à noir en pots, 333. — PORTALÈS et JAYET : Agglomération des menus ou résidus, 479.

**Eaux minérales et autres.** — SOCIÉTÉ DES EAUX D'OREZZA : Sursaturation gazeuse des eaux de Saint-Galmier, 1, 93. — BERENGER et STINGL : Purification des eaux pour l'industrie, 96. — FONTAINE : Fabric. des eaux gazeuses, 287. — WHITE : Traitement des eaux d'égouts, 2, 326.

**Engrais.** — CHABAUD : Engrais insecticide, 1, 479. — VAUTIER : Compost pour engrais économique, 480.

FAVRE et CRIANDI : Engrais fertilisants obtenus par les laitiers, 2, 327. — PEZEGRE : Engrais nouveau, 333. — GENEST : Picro-guano, engrais insecticide, 432.

**Explosion (Mat). Poudre.** — DE SOULAGE et CAHNE : Mélange dit *Carbazoline* pour l'exploitation des carrières et la destruction du phylloxera, 1, 571.

**Gaz. Eclairage. Chauffage. Hydrocarbures.** — FLITEROFT : Appareils à fabriquer le gaz, 1, 478. — CAILLOT. Gaz par l'essence minérale, 479. — DU RIÉUX. Appareils pour la fabric. du gaz par les hydrocarbures liquides à chaud, 480. — GRIFFOUL. Bec régulateur inoxydable, 524. — DE BALENET : Emploi des schistes bitumineux du lias pour la fabric. du gaz, 525. — BARBEY. Fermeture hermétique pour les conduites, 525. — DAVISON : Disposition des cornues, 527. — PERRET : Appareil pour la combustion rationnelle de tous les combustibles, 528. — LUGAND et POMMIER : Distill. des huiles minérales et concentration de la glycérine dans le vide, 572. — SIMON. Appareil à fabriquer le gaz, 572.

**SÉNAC**: Distill. des résines et fabr. des huiles pyrogénées, 2, 141. — **BALLON**: Applic. du calorique perdu dans la distill. sèche de la houille, 141. — **MENESSON-LEBON**: Procédé pour extraire l'essence du goudron minéral et autre, etc., 333. — **ZÉDÉ**: Chauffage par escarbilles, débris de coke, etc., 333. — **LAVAL**: Traitement de l'ozokérite en vue d'obtenir de la paraffine, 426. — **SMITH**: Fabric. du gaz, 428. — **SOCIÉTÉ DE COMMISSION**, etc.: Fabric. économique du gaz, 479. — **WESTON**: Augmentation du pouvoir éclairant du gaz, 480. — **SOCIÉTÉ DES PRODUITS** pour le chauffage et l'éclairage: Gaz par la naphthaline et ses congénères, 480.

**Galvanoplastie: Gravure.** — **DESPAQUIS**: Applic. du grain dans le moule en gélatine destiné à être moulé en métal par la galvanoplastie, 1, 525.

**LAIR**: Procédé héliographique du verre, 2, 427.

**Glace.** — **ROBATEL**: Procédé pour rafraîchir les boissons, 1, 525.

**FAURE**: Production de froid, 2, 324. — **MIGNON et ROUART**: Appareil à produire le froid, 333.

**Huiles. Corps gras. Savon, etc.** — **PIERRISUARD et MARTINET**: Fabric. d'huile de colza pour le graissage des machines et l'ensimage des laines, 1, 92. — **DROUX**: Transform. des mat. grasses en acides gras, 95. — **PLUMIER et GUIGON**: Fabric. des scourtins pour l'extract. des huiles 287. — **REY**: Cercle pour remplacer les scourtins, 288. — **MÉLIGUE**: Machine à filtrer les huiles, 335. — **BOURGEY et Cie**: Fabric. de chandelles, 526. — **FEATHERTONHAUGH**: Traitement des mat. grasses, 528. — **DUBRULLE**: Epuration des huiles, 573.

**BASTIÉ**: Epuration des huiles, 328. — **FOUCHÉ**: Filtration des huiles à chaud, 329. — **L'HONORÉ**: Suif chimique, 479.

**Métallurgie, Métaux, Alliages.** — **COHNÉ**: Alliage pour coussinets, 1, 187. — **FOSTER et LOCKWOOD**: Moules pour l'acier fondu, 479. — **KROM**: Bocardage et triage des minerais, 524. — **BRIGHT**: Extract. de l'or des minerais d'antimoine, 526. — **SOC. DE MÉTALLURGIE POUR LES**

**PROCÉDÉS PONSARD**: Rafraîchissements des garnitures des fours tournants, 527. — **CLOSSON**: Alliages de manganèse, 527. — **CROZET frères**: Système de hauts-fourneaux, 572. — **SHERMAN**: Perfection. aux convertisseurs Bessemer et aux hauts-fourneaux, 572. — **LE MÊME**: Fabric. du fer et de l'acier, 572. — **PERNOT**: Fours à sole tournante inclinée pour le puddlage, 573. — **SIMONDS et FERSON**: Procédé de trempe, fours et appareils à cet effet, 575.

**Bossé**: Procédé *Niger* pour la fabric. de l'acier par le sable magnétique, 2, 46. — **HART**: fusion du fer et des minerais, 142. — **CRAMPTON**: Revêtement des fours rotatifs, 142. — **GÉLAS**: Four oscillant, 143. — **LAVEISSIÈRE**: Affinage des métaux autres que le fer, 144. — **WILLIAMS**: Fabric. du fer et de l'acier, 323. — **BERNARD et EMMENS**: Traitement des minerais de cuivre pauvres, 323. — **DEIGHTON**: Appareils pour acier *Bessemer*, 324. — **BURGESS**: Fabric. du fer et de l'acier, 326. — **DELALOT**: Métal blanc, 327. — **FAVRE et CRIANDI**: Utilisation des laitiers, 327. — **GARNIER**: Fabric. de fers et aciers homogènes 329. — **TABOURIN et JEANNON**: Extraction des métaux qui se trouvent à l'état de sulfures simples ou composés, 334. — **PECKHAM**: Fours pour fer et acier, 335. — **SCHOW**: Combin. des métaux et alliages pour souder les extrémités des tubes, 428. — **SMITH**: Traitement des métaux par les gaz provenant de la combustion des gaz carburés, 429. — **LÉNIAU**: Métal blanc, 432. — **ROSWAG**: Traitement des mat. métalliques, 478.

**Papier.** — **BOUDDILLAT**: Succédané minéral, 1, 192. — **DUFAY**: Traitement des mat. lessivées à la chaux, 573. — **MARTIN**: Pâte à papier et appareil employés, 2, 325.

**Peinture, Vernis, etc.** — **ESQUIRON**: Vernissage économique du bois et vernis inaltérable, 1, 45. — **LORÉMY et GRISEY**: Décoration des surfaces métalliques, 92. — **BÉGUERIE**: Imperméabilisation par enduit et imprégnation, 95. — **ARA et DEL BUEBA**: Vernis siliceux pour métaux, 574. — **GALLIF**: Enduit pour câbles et fils télégraphiques, 2, 141.

**Produits chimiques, pharmaceutiques, etc.**—HAARMAN: Fabric. de la vaniline, 1, 46. — DAVID: Produit dérivé de la galène et applications, 141. — SOCIÉTÉ DE ST.-GOBAIN: Traitement des sulfates de soude et utilisation de ses dérivés, 191. — KENNETT: Succédané du collodion pour la photographie, 286. — LANGLOIS: Fabric. des sulfates, 287. — HUYTTERS: Product. de phosphate soluble, 333. — KOLBE: Fabric. de l'acide salicylique, 336. — MICHELET et THIBAUT: Appar. pour la fabric. continue des superphosphates, 480. — GENDROT: Procédé d'imperméabilisation des boîtes destinées à conserver les produits chimiques, 523. — SPRENGEL: Fabric. de l'acide sulfurique, 524. — DALE: Evapor. et concentration des lessives alcalines, etc., 525. — FAUCHEUX: Product. des sels ammoniacaux et des carbonates alcalins dans les ateliers de fermentation, 528. — JURON et IMBERT: Caustification des alcalis, 574. — SPENCE: Traitement des phosphates d'alumine pour en obtenir divers produits, 575.

CORR: Epuration des terres magnésiennes sur les lieux d'extraction, 2, 142. — MATHIEU-PLESSY: Perfection. dans la fabric. des produits chimiques, 143. — WELDON: Fabric. de la soude, 326. — FAVRE et CKIANDI: Silice gélatineuse par les laitiers, 327. — BERTIN: Touries et ballons pour produits chimiques, 333. — CHEVALET: Fabric. du phosphate d'ammoniaque, 334. — HARRIS: Essences, parfums, etc. 334. — NOROY: Oxydation du plomb et fabric. de céruse, minium, etc. 335. — GENESTE fils: Séchage des colles fortes, 335. — REYNOSO: Prépar. de l'ozone et de l'acide azotique, 426. — JOHNSON: Séparation du soufre des substances auxquels il est mélangé, 429. — COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN: Grillage des pyrites, 430. — MAFAT: Pâtes chimiques pour allumettes, 431. — AUBERTIN: Product. industrielle de la baryte, 574. — SILLIMAN: Sépar. de l'ammoniaque des gaz éclairants et autres, 575. — CAMICHEL et HANNIOT: Applic. en distillerie du bois de châtaignier pour augmenter le rendement des salins en potasse, 576. — HARGREAVES et ROBINSON: Fabric. des sulfates alcalins, 576. — GRONDEL: Fabric. de l'azotate d'am-

moniaque, 576. — HONNAY: Fabric. de charbon par la sciure de bois, 576.

**Sucres.** — COMPAGNIE DE FIVES-LILLE: Transport des masses cuites cristallisées, 1, 46. — ARDOUIN: Presse à betteraves, 91. — DE LOYNES: Turbine horizontale pour l'épuration des jus, 93. — WACKERNIE: Cristallisation méthodique par refroidissement instantané, 94. — MANOURY: Extract. du sucre des mélasses, 141. — CUVELIER: Pompe à pulpe, 143. — STENHOUSE: Perfection. dans la fabric. du sucre, 144. — DEROT-FOURMAUX et FOURMAUX-WEDIER: Presse-filtre métallique, 187. — POSSOZ: Extraction économique des jus de betteraves et applic. des jus et résidus, 188. — BOIVIN et LOISEAU: Fabric. et raffinage du sucre, 189. — LAFERTY: Essoreuse, 286. — MARGUERITTE: Distill. des pulpes de betteraves, 335. — NUGUES et POTEZ: Mode d'aspiration et d'insufflation du gaz acide carbonique, 476. — TESSIÉ du MOTAY et de LOYNES: Epuration des jus et sirops, 477. — BAUDET et BOIRE: Appar. pour l'évapor. du jus et la cuite des sirops, 477. — CORBIN: Epuisement méthodique des écumes de sucreries, etc., 477. — RÉNIUS: Appar. de cristallisation, 527. — ALLAIRE: Emploi de la chaux et de la baryte à la purific. des jus, 527. — COLLETTE (les sieurs): Procédé électrochimique pour l'élimination des sels contenus dans la mélasse, 573.

DUSHASSING DE FONTBRESSIN: Extraction du sucre des bagasses, 2, 45. — RIVIERE, BUZIAN et JODKOWITZ: Applic. de la vapeur à l'extraction des jus de betterave, etc., 48. — MANOURY: Méthode de fabric. et de raffinage du sucre, 141. — REYNOSO: Fabric. du sucre de canne, 427. — SOCIÉTÉ DES PRODUITS CHIMIQUES DE COMMINES ET D'ASNIÈRES: Emploi du carbonate de baryte pour l'épuration des jus sucrés, 431. — DUCHASSING DE FONTBRESSIN: Extract. du sucre des bagasses, 432.

**Tannerie, Corroyerie, etc.** — DE MÉRITENS et KRESSER: Emploi du chlorure de zinc pour la tannage des mat. gélatineuses, 1, 94. — HERVELX: Perfection. dans le tannage et les appareils employés dans cette industrie, 573.

MICHÉA : Product. du tannin, 2, 141. — BEAUDÉ : Titrage du tannin dans les écorces, 143. — LE MÊME : Tannage économique, 331. — HORMAY : Utilisation du tan ayant servi, 428; — de MÉRITENS : Tannage des cuirs par l'électricité, 479.

**Teinture. Mat. tinctoriales. —**

**Encres.** — RAHTJAN : Compos. d'une couleur, 1, 44. — ROMAN : Encre indélébile pour l'impression, 189. — CHENAILLIER : Extract. de la mat. color. des bois de teinture, 239. — RICHEUX et GONTHIER-DREYFUS : Pastilles d'encre solubles, 524. — CHALAMEL frères : Procédé pour réserver à la teinture les marques de fabrique, 527. — AUERBACH et GESSERT : Fabric. de l'alizarine et de l'isopurpurine, 572. — BANG : Teinture sur laine et soie des couleurs dites bleu de Franco, 574.

DELOBEL : Mordant de chlorures neutralisés. Mordant dit des deux

cœurs, 2, 48. — GAFFARD : Encre indélébile, 142. — PALUN : Rubializarine, 324. — THIRÉ et DUPONT : Teinture en couleurs d'aniline, 326. — DE LAIRE : Mat. color. bleues directement solubles dans l'eau, 330. — CH. GIRARD : Mat. color. bleues dérivées des monamines tertiaires mixtes, 335. — LE MÊME : Prépar. des monamines secondaires, tertiaires et tertiaires mixtes, 425. — RUMPF : Oxydation de l'anthracène et perfectionn. dans la fabric. des teintures qui en proviennent, 427. — GONIN : Procédés de teinture bon teint, 429. — DE LALANDE : Mat. color. de l'anthracène, 431. —

**Textiles (Mat.). Tissus.** — DAUX ET C<sup>ie</sup> : Apprêt des tissus de laine, 1, 479. — RAULIN : Epaiillage de la laine, 479. — TURNER : Tissus imperméables, 524. — DELAMARRE ET C<sup>ie</sup> : Epaiillage des draps, 431. —











161  
COUNTWAY LIBRARY  
HC 1J15 C

